

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René-Paul MARTIN

Ingénieur-Chimiste I. C. P. I.

Licencié ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherche C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DE LA CHELATION MIXTE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Septembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS....	Président
A. SARAZIN ...	} Examineurs
J.-C. MERLIN ..	
A. M. MONNIER	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gallieuton, 42

1964

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René-Paul MARTIN

Ingénieur-Chimiste I. C. P. I.
Licencié ès-Sciences Physiques
Attaché de Recherche C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DE LA CHELATION MIXTE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Septembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS...	Président
A. SARAZIN ...	} Examineurs
J.-C. MERLIN ..	
A. M. MONNIER	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

UNIVERSITE DE LYON.

FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD, BODIN

Professeurs.

MM. LONGCHAMON	Minéralogie
PRETTE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean . . .	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BODIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice.	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie

MM. DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire.

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences.

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie prodédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.

Maître de Conférences adjoint Conseiller Administratif.

M. PIERRON

Chimie

M. BURNET.

Secrétaire
Principal honoraire

M. ROUX.

A MES PARENTS .

A CHANTAL.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René A. PÂRIS.

Hommage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553420_0001

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur René A. PÂRIS.

Il ~~nous~~ est très agréable d'exprimer ici toute la gratitude et la reconnaissance que nous devons à notre Maître qui n'a cessé de nous prodiguer ses encouragements et les directives les plus précieuses dans la poursuite de notre travail.

Monsieur A.M. MONNIER, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, Membre de l'Académie de Médecine, nous a fait l'honneur de faire partie de notre jury de thèse. Nous ne saurions assez le remercier de ses conseils et de l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches.

Que Monsieur le Professeur A. SARAZIN, qui a bien voulu examiner **notre travail** trouve ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Notre reconnaissance va aussi à Monsieur le Professeur J.C. MERLIN pour les conseils avertis et les discussions fructueuses dont il a pu nous faire profiter.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique, en la personne de son Directeur, Monsieur le Professeur JACQUINOT, de l'appui matériel qu'il nous a accordé.

Si nous avons pu faire aboutir rapidement nos recherches, c'est grâce au concours du Centre de Calcul Scientifique de l'Université de LYON. Nous remercions son Administrateur, Monsieur REYNIER, et ses collaborateurs de leur aide très utile.

Nous tenons à remercier tous nos anciens professeurs de l'Institut de Chimie et de Physique Industrielles pour l'enseignement qu'ils nous ont prodigué.

Enfin, que tous nos camarades de Laboratoire et en particulier Melle Germaine THOMAS que nous remercions de ses conseils et de son aide, trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

LISTE DES SYMBOLES.

$[L]_t$, $[L']_t$	: concentrations totales des coordinats L et L'.
$[M]_t$	: concentration totale du groupe central.
$[E]_t$	: concentration totale des ions H^+ neutralisables
$[L]$ et $[L']$	: concentrations des coordinats libres L et L'.
$[M]$	: concentration du groupe central libre.
$[E]$	: concentration en ions H^+ libres
α	: variable normalisée
n , n'	: nombre de coordinats dans les chélates ML_n et $ML'_{n'}$
p , p'	: nombre de protons dans les espèces $H_p L$ et $H_{p'} L'$.
$\bar{n}$, $\bar{n}'$	: nombre moyen de coordinats dans les chélates ML_n et $ML'_{n'}$.
$\bar{p}$, $\bar{p}'$	: nombre moyen de protons liés dans les espèces $H_p L$ et $H_{p'} L'$.
$K_p^H = \frac{[H] \cdot [H_{p-1} L]}{[H_p L]}$	: constante d'ionisation successive de $H_p L$
$K_n = \frac{[ML_n]}{[L] \cdot [ML_{n-1}]}$	: constante de stabilité successive du chélate ML_n
β_n , $\beta_{n'}$	: constantes de stabilité globale de ML_n et $ML'_{n'}$
$^T \beta_n$, $^T K_n$	: constantes thermodynamiques

$\beta_{n n'}$	$= \frac{[ML_n L'_{n'}]}{[M][L]^n [L']^{n'}}$	: constante de stabilité globale du chélate mixte $ML_n L'_{n'}$.
μ		: force ionique
γ		: coefficient d'activité
μ_A, μ_B		: potentiel chimique des constituants A, B.
T		: température absolue
N		: nombre de particules prenant part aux équilibres.
S		: surface potentiométrique.
pA		: potentiel de A (cf. Note page 86).
a		: nombre de moles du constituant A.

INTRODUCTION .

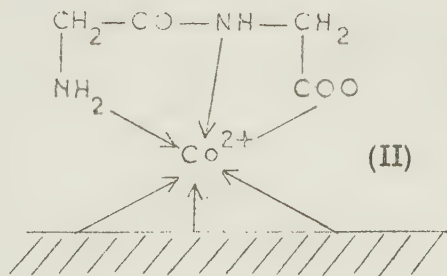
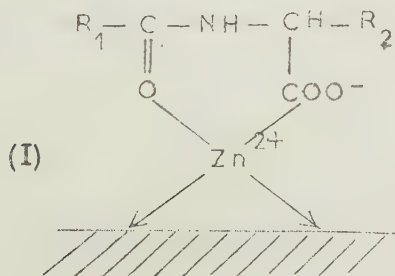
L'étude des complexes particuliers résultant de l'union d'un ion métallique à une ou plusieurs molécules organiques avec création de cycles de chélation constitue un terrain de recherche d'une rare étendue. Ces "chélates métalliques" ont trouvé des applications dans les domaines les plus divers (Chimie analytique - biologie - thérapeutique etc...) et certains sont même devenus des produits industriels.

Lorsque nous avons entrepris notre travail sur la compétition entre deux coordinats différents pour un même groupe central, seuls quelques rares résultats commençaient à paraître. Une telle étude paraît d'autant plus opportune que la formation d'espèces mixtes se retrouve en Chimie analytique dans les méthodes de déplacement par exemple, ainsi que dans des équilibres beaucoup plus compliqués comme la dégradation des protéines et dans d'autres processus biochimiques.

L'activité enzymatique dépend souvent de la présence d'un ion métallique (39) plus ou moins fortement lié selon qu'il est fixé comme constituant de l'enzyme elle-même (métalloenzyme) ou qu'il est combiné à des groupes prosthétiques comme dans une porphyrine. Ainsi l'activation peut se produire selon plusieurs mécanismes :

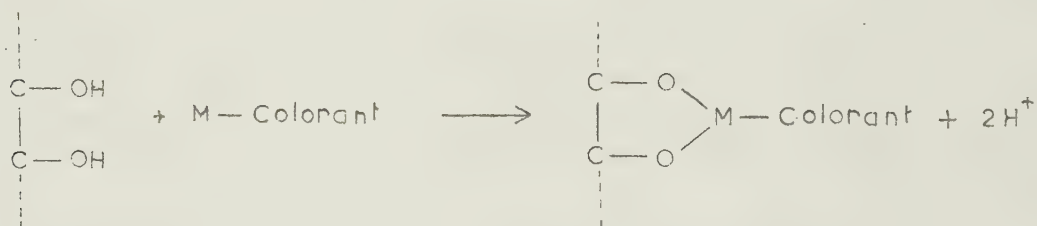
- le métal peut former une partie essentielle du centre actif de l'enzyme.
- le métal peut agir comme liaison entre l'enzyme et le substrat. Il maintient le substrat au centre actif de l'enzyme.

Certains auteurs (125)(126)(58) ont établi les formules des complexes substrat-enzyme que relie un cation métallique : Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . C'est le cas de la carboxypeptidase agissant sur une dipeptide. (I) ou celui de la glycyglycine dipeptidase. (II).

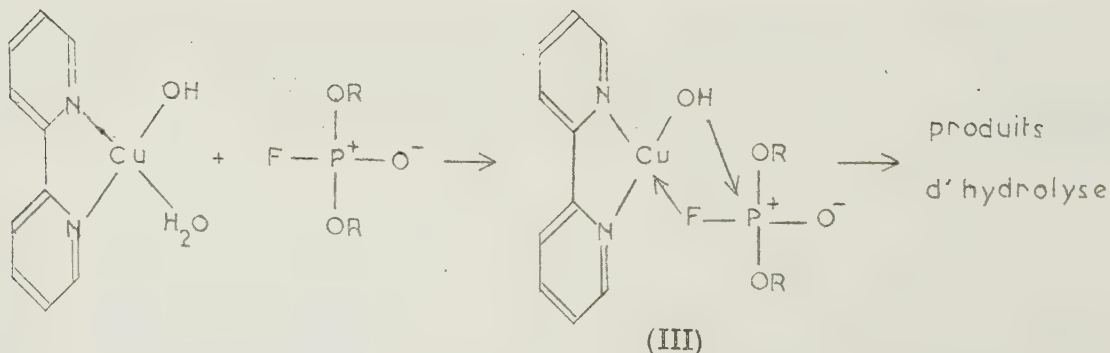


La formule réelle de ces composés reste controversée et n'explique malheureusement pas la spécificité de l'enzyme sans admettre d'autres liaisons ou des déplacements de charge qui favoriseraient l'hydrolyse.

Par ailleurs, le métal est capable de lier des molécules organiques aux protéines comme l'ont montré les travaux de KLOTZ et MING (39). Ils ont étudié l'influence des ions métalliques sur la liaison des colorants azoïques aux protéines (séro-albumine ou pepsine). La stabilité de la liaison augmente avec la concentration en zinc et varie avec le pH. De la même façon, la fixation de colorants sur les fibres celluloses peut s'expliquer par un mécanisme correspondant au schéma :



Enfin, la formation de complexes ou de chélates mixtes représente souvent un stade intermédiaire où l'ion métallique (l'ion cuivrique fréquemment) joue le rôle de catalyseur d'oxydation (oxydation de l'acide ascorbique) ou d'hydrolyse. C'est le cas de l'hydrolyse du diisopropylphosphorofluoridate par les chélates cuivriques de l'éthylènediamine ou du dipyridil ; on admet alors qu'il se forme l'espèce (III) au cours de la réaction :



A l'inverse, on a reconnu que l'acide fusarinique ou l'acide picolique peuvent se comporter comme des inhibiteurs de la fonction enzymatique. L'addition de ces acides se fixant sur un cation métallique est en effet responsable de l'arrêt de croissance de certains végétaux.

Ces quelques indications, évidemment très incomplètes, montrent assez l'intérêt que les Sciences de la vie tout particulièrement peuvent attacher à l'étude des chélates mixtes.

Nous proposons, quant à nous, d'aborder ce problème relativement nouveau sous un angle physicochimique très fondamental en portant notre effort sur la détermination précise de la stabilité de ces espèces, nous avons choisi des systèmes très simplifiés en comparaison de ceux qui interviennent dans la plupart des processus biochimiques.

Un cation de coordinence 4, le cuivre et un autre, de coordinence 6, le nickel furent soumis à l'action chélatante de coordinats assez solubles dans l'eau : d'une part trois aminoacides (glycine - alanine-tyrosine), et d'autre part, l'acide sulfo salicylique et l'acide glycolique.

A partir de mesures exclusivement potentiométriques (pH et potentiels d'électrode de cuivre), nous avons pu étudier quantitativement la compétition entre deux coordinats différents vis-à-vis du cuivre ou du nickel. Ainsi purent être établies sans ambiguïté, les formules et les constantes de stabilité de tous les chélates mixtes se formant dans les divers systèmes étudiés.

L'exposé de notre travail sera divisé en six chapitres :

Le chapitre I rappelle les méthodes générales d'études des complexes simples et montre comment on peut les appliquer dans le cas des mixtes.

Le chapitre II rassemble tous nos résultats expérimentaux concernant les agents de chélation et les chélates simples. Ces valeurs sont évidemment comparées à celles de la littérature.

Le chapitre III relatif à l'étude du système cuivre-glycine-acide glycolique constitue surtout une application-test de la méthode de la surface potentiométrique à laquelle nous avons fait fréquemment appel tout au long de notre travail.

Le chapitre IV expose les résultats obtenus dans la chélation du cuivre avec les trois aminoacides et l'acide sulfosalicylique . Il y est démontré qu'en combinant judicieusement les méthodes analytique et graphique d'exploitation des résultats, on peut résoudre de tels systèmes avec un minimum de déterminations expérimentales sans que la précision en souffre.

Le chapitre V est relatif au système nickel-glycine-alanine où l'augmentation du nombre des chélates mixtes du fait de l'hexacoordination du cation, oblige à revenir à l'utilisation de la surface potentiométrique qui s'avère donc comme le moyen d'étude le plus général.

Le chapitre VI consacré à l'isolement et à la caractérisation des chélates mixtes du cuivre permet d'apporter de nouvelles preuves de leur individualité et d'étudier la stabilité thermique des cristaux.

CHAPITRE I.

METHODES UTILISEES DANS LE PRESENT
TRAVAIL POUR LA DETERMINATION DE
LA STABILITE DES COMPLEXES.

La stabilité des complexes en solution est parfaitement définie par des constantes dont il importe de préciser la signification et les conditions de détermination expérimentale. Comme celle-ci implique en dernier ressort la connaissance des concentrations de chacune des espèces en équilibre, il est utile de rappeler comment ces concentrations peuvent être déduites de potentiels soit directement, soit indirectement mesurés.

L'exposé d'ensemble des méthodes d'exploitation des données expérimentales qui fait l'objet de ce chapitre introductif comportera non seulement une brève discussion des procédés, aujourd'hui classiques, de traitement des systèmes simples mais surtout la façon dont nous proposons d'étendre ces méthodes aux systèmes plus complexes comportant des espèces mixtes, objet principal de notre travail expérimental.

I. 1. - Constantes de stabilité des complexes en solution.

La formation des complexes en solution a lieu généralement par étapes ; déjà avancée par ABEGG, cette hypothèse fut principalement étayée sur les travaux de N. BJERRUM (18) et de J. BJERRUM (16). Si nous désignons par M un ion métallique et L un coordinat pouvant donner avec cet ion différents complexes (ou chélates) successifs $ML, ML_2, \dots, ML_n$ les activités des diverses espèces sont reliées entre elles par la loi d'action de masse :

$$(ML) = {}^T K_1 (M) \cdot (L) \quad (I-1)$$

$$(ML_2) = {}^T K_2 (ML) \cdot (L) \quad (I-2)$$

.....

$$(ML_n) = {}^T K_n (ML_{n-1}) \cdot (L) \quad (I-3)$$

ou ${}^T K_1 \dots {}^T K_n$ sont les constantes thermodynamiques des divers équilibres successifs :



.....



Le produit $\prod_n {}^T K_n$ de ces diverses constantes partielles définit la constante thermodynamique globale ${}^T \beta_n$ telle que :

$${}^T \beta_n = \prod_n {}^T K_n = \frac{(ML_n)}{(M) \cdot (L)^n} \quad (I-4)$$

Si dans les expressions ci-dessus, les concentrations sont substituées aux activités, il s'introduit pour chacune un coefficient de correction, appelé coefficient d'activité γ_i permettant de définir de nouvelles constantes K et β s'exprimant en fonction des constantes thermodynamiques par les relations :

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]} = T_{K_n} \cdot \frac{\gamma_{ML_{n-1}} \gamma_L}{\gamma_{ML_n}} \quad (I-5)$$

et

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = T_{\beta_n} \cdot \frac{\gamma_M \cdot \gamma_L^n}{\gamma_{ML_n}} \quad (I-6)$$

Or, s'il est déjà fastidieux de déterminer avec précision les coefficients d'activité dans un milieu relativement simple où un seul complexe se forme, le problème devient pratiquement inextricable dans le cas d'une suite d'équilibres successifs ; on préfère alors s'affranchir de cette variation des coefficients d'activité en utilisant un électrolyte support et on aboutit ainsi à des constantes d'équilibres valables pour un milieu déterminé.

L'idée d'effectuer de telles mesures en présence d'un excès d'électrolyte est très ancienne, puisque les travaux de GROSSMAN (55) et de N. BJERRUM (18) en font déjà état ; c'est cependant le concept de force ionique, introduit par LEWIS et RANDALL (82) ainsi que sa relation avec le coefficient d'activité énoncée par DEBYE et HÜCKEL (37) qui ont permis, en fixant la force ionique d'un milieu, de pouvoir maintenir pratiquement constants les coefficients d'activité. Sans entrer ici dans le détail des nombreux travaux expérimentaux tels que ceux de BRÖNSTED (23) précisant les conditions dans lesquelles on doit se placer pour être vraiment assuré de la constance de ces coefficients d'activité, conditions qui furent très bien discutées dans la revue d'ensemble de BIEDERANN et SILLEN (14bis) rappelons simplement ici que l'électrolyte support qu'on utilise généralement à des concentrations variant de N à 3 et même 5 N doit satisfaire à un certain nombre de conditions.

Il ne doit en effet, ni réagir avec les constituants du système, ni complexer les autres ions, ni provoquer de précipitations par effet d'ion commun et, autant que possible, ne pas modifier les valeurs mesurées. Le perchlorate de sodium est souvent utilisé à cet effet bien qu'il soit réduit par les ions V^{2+} , complexé par les ions Fe^{3+} , Ce^{3+} , et qu'on ait alors intérêt à lui substituer le chlorure de potassium.

Obtenues dans un milieu de force ionique bien déterminée, les constantes K_n ou β_n n'ont vraiment de signification que pour ce milieu. Il est donc particulièrement important de ne comparer entre elles

que des grandeurs obtenues à même force ionique ; ceci devient possible depuis que les auteurs, ayant pris conscience de cet impératif, précisent leurs conditions de travail (force ionique - température) dans leurs publications. Beaucoup d'études anciennes incomplètes à ce point de vue sont aujourd'hui considérées comme inutilisables.

I. 2. - Données expérimentales sur les solutions de complexes.

Considérons la solution aqueuse d'un certain nombre de réactifs donnant lieu à divers équilibres acide-base ou de formation de complexes, équilibres que nous supposerons réversibles et s'établissant rapidement ; à pression et température données, l'état d'une telle solution sera parfaitement défini par son volume et par la concentration de chacune des espèces qu'elle contient. Si le volume est immédiatement mesurable, les concentrations des diverses espèces ioniques et moléculaires doivent par contre, être déterminées soit par mesures directes, soit indirectement à partir des quantités de réactifs introduits et des mesures de pH effectuées dans un certain nombre de conditions.

I. 2. 1. - Détermination directe des potentiels : pH et potentiels d'électrodes réversibles.

Le potentiel d'une électrode réversible par rapport à un constituant représente le logarithme de sa concentration. En fait, on ne mesure pas directement un potentiel, mais la différence de potentiel (E) entre deux électrodes au moyen de deux types de cellules :

- les cellules sans jonction liquide caractérisées par deux électrodes différentes immergées dans la même solution : dispositif avantageux, malheureusement impossible à mettre en œuvre dans les conditions opératoires du présent travail,

- les cellules avec jonction liquide dans lesquelles les électrodes plongent dans deux solutions différentes, reliées par une solution d'électrolyte immobilisée dans une matière poreuse (jonction liquide).

D'autre part, les électrodes peuvent être identiques et en contact avec des solutions de concentrations différentes d'un même ion (pile de concentration) ou différentes mais telles que l'une d'entre elles présente un potentiel connu et constant (électrode de référence).

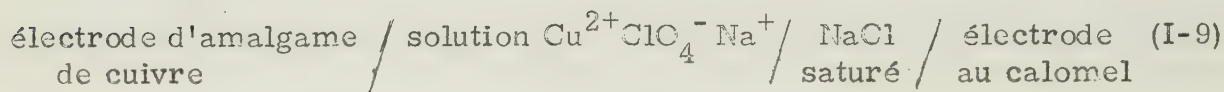
En principe, grâce à ces deux dispositifs, on peut, en mesurant la différence de potentiel E , aux bornes de la cellule, en déduire le potentiel d'électrode cherché, c'est-à-dire le logarithme de la concentration inconnue.

$$E = E'_o + E_j - \frac{RT}{ZF} \ln c \quad (I-7)$$

E'_o désignant le potentiel de l'électrode de référence et E_j le potentiel de jonction liquide.

Ceci implique évidemment que l'équation de Nernst puisse s'appliquer à chaque demi-cellule.

De telles déterminations seront largement mises à profit tout au long du présent travail, pour mesurer directement soit le pH, soit le pCu, c'est-à-dire en utilisant les piles suivantes :



I. 2. 2. - Détermination indirecte des potentiels : Méthode de la surface potentiométrique.

Tandis qu'il est toujours possible de réaliser l'électrode réversible par rapport aux ions H^+ et de mesurer par conséquent le pH d'une solution, il arrive fréquemment qu'on ne puisse concevoir d'électrodes réversibles par rapport aux autres espèces ioniques de la solution. Si les systèmes Cu/Cu^{2+} , Zn/Zn^{2+} , Cd/Cd^{2+} par exemple fournissent des électrodes d'amalgames parfaitement utilisables, il n'en est pas de même pour beaucoup d'autres couples tels que Ni/Ni^{2+} , Fe/Fe^{2+} , Co/Co^{2+} ; en outre, l'électrode à amalgame de cuivre elle-même devient inutilisable en milieu ammoniacal par suite de la formation de complexes cuivreux plus stables que les cuivriques. Il est enfin très rare (10) que l'on parvienne à réaliser une électrode réversible par rapport à un coordinat.

On conçoit alors qu'il soit particulièrement intéressant de pouvoir déduire d'un seul ensemble de mesures de pH sur une solution complexe les valeurs des potentiels, c'est-à-dire des concentrations de toutes les autres espèces. C'est essentiellement dans ce but que fut introduite par SOUCHAY (129) et BYÉ (24) la notion de la surface potentiométrique à laquelle LEFEBVRE (79) s'attaché plus particulièrement pour en établir les modalités d'application et créer une véritable méthode d'exploration quantitative des systèmes complexes, méthode à la fois très générale et très féconde sur laquelle nous reviendrons plus en détail au chapitre III.

I. 3. - Exploitation des données expérimentales pour la résolution des systèmes simples mononucléaires : H - L et M - L.

Nous limitant à l'étude des systèmes où les équilibres s'établissent rapidement à la température ordinaire, nous n'envisagerons pas les méthodes basées sur des mesures cinétiques.

Parmi toutes les possibilités d'application aux systèmes en équilibre des techniques classiques, ce sont les méthodes potentiométriques qui nous ont paru les mieux appropriées à la détermination précise des concentrations variables, et des diverses constantes de stabilité qu'on peut en déduire. Plusieurs modes de raisonnement, plusieurs façons d'exploiter les données se présentent alors et il importe d'en donner ici une vue d'ensemble pour justifier le choix que nous avons été amené à faire de l'un ou l'autre de ces procédés au cours de notre travail. Les données dont on peut disposer sont les concentrations totales connues, les concentrations des espèces libres directement ou indirectement accessibles ainsi que des variables secondaires telles que le nombre de formation qu'on peut déduire des précédentes. Rappelons les relations essentielles entre ces différentes grandeurs.

- Concentrations totales $[L]_t$, $[M]_t$: elles sont liées aux concentrations des espèces $H_p L$ et ML_n par les expressions :

$$[L]_t = \sum_{p=0}^p [H_p L] + \sum_{n=1}^N n [ML_n] \quad (I-10)$$

$$[M]_t = \sum_{n=0}^N [ML_n] \quad (I-11)$$

mais en introduisant les constantes de stabilité de ces espèces, on peut également écrire :

$$[L]_t = [L] \sum_{p=0}^p \beta_p^H [H]^p + [M] \sum_{n=0}^N n \beta_n [L]^n \quad (I-12)$$

$$[M]_t = [M] \sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n \quad (I-13)$$

- Concentrations libres $[L]$, $[M]$ Figurant dans les équations précédentes, ces concentrations des espèces existant à l'état libre dans le système en équilibre peuvent être déterminées par mesure de potentiel d'une électrode appropriée ou par la méthode de la surface potentiométrique. Dans le cas des chélates mononucléaires successifs ML_n , on peut déduire $[L]$ des mesures de pH d'après la relation :

$$[H]_t - B = [L] \sum_{o}^p p \beta_p^H [H]^p + [H] - [OH] \quad (I-14)$$

ne renfermant que des termes connus.

On peut également, en utilisant une méthode de déplacement, calculer $[L]$ à partir de la mesure de $[M]$.

Variables secondaires α_c et $\bar{n}$.

Lorsqu'on ne connaît, comme c'est souvent le cas, que la valeur de $[L]$, on peut introduire, comme l'a fait pour la **première** fois N. BJERRUM (19) en 1915 le degré de formation α_c du complexe ML_c ou le degré de formation du système $\bar{n}$ qu'on définit par les expressions :

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{[M]_t} \quad (I-15)$$

$$\bar{n} = \frac{[L]_t - \sum_{o}^p [H_p L]}{[M]_t} = \frac{[ML] + [ML_2] + \dots + n [ML_n]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]} = \frac{\sum_{1}^N n \beta_n [L]^n}{\sum_{o}^N \beta_n [L]^n} \quad (I-16)$$

Cette dernière variable $\bar{n}$ qui représente donc le nombre (moyen) de coordinats fixés sur le métal est la plus fréquemment utilisée ; sa représentation graphique $\bar{n} = f(-\log [L])$ est appelée courbe de formation du système (16)

I. 3. 1. - Utilisation des données $\bar{n}$, $[L]$.

L'expression (I-16) qui ne comporte, comme inconnues, que les constantes globales β_1 , β_2 β_n des divers complexes successifs peut s'écrire sous la forme :

$$\sum_{n=0}^N (\bar{n} - n) \beta_n [L]^n = 0 \quad (I-17)$$

En résolvant le système de N équations linéaires, on peut calculer toutes les valeurs de β_n ($1 < n < N$) ; de plus, l'application de la méthode des moindres carrés à un grand nombre d'équations, nettement supérieur à celui des inconnues, conduit aux meilleures valeurs de β_n et à une évaluation de l'erreur commise sur ces déterminations. Remarquons cependant qu'il n'est guère commode d'effectuer ces calculs longs et fastidieux sans le secours d'un calculateur électronique ; nous y reviendrons au dernier paragraphe du présent chapitre. A défaut d'ordinateur, les méthodes graphiques qui permettent de considérer simultanément un grand nombre de données conservent encore tout leur intérêt. Il est malgré tout généralement utile de connaître la valeur maximum N de n pour mieux choisir la méthode de calcul des constantes. Cette valeur N peut se déduire, comme l'a montré CHABEREK (28) du rapport OH/M correspondant à la dernière inflexion de la courbe de neutralisation ou encore de la limite, lorsque celle-ci apparaît comme une valeur entière bien déterminée, de la courbe de formation $\bar{n} = f(\log [L])$.

I.3.1.1. - Méthode de BJERRUM.

Les développements mathématiques introduits par BJERRUM pour l'étude quantitative d'un système où apparaissent des complexes successifs ont déjà été exposés dans de nombreux travaux et en particulier dans ceux de notre Laboratoire (136 - 110 - 98 - 8) auxquels nous renvoyons le lecteur pour de plus amples détails.

Rappelons simplement ici les principales caractéristiques des modalités d'application d'une telle méthode.

En dérivant par rapport à $[L]$ l'expression générale (I-16) qui définit le nombre de formation et qu'on peut écrire sous la forme :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n \beta_n [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [L]^n}$$

puisque n est un entier positif variant de 1 à N .

On obtient :

$$\frac{d \bar{n}}{d [L]} \left(1 + \sum_1^N \beta_n [L]^n \right) + \bar{n} \sum_1^N n \beta_n [L]^{n-1} = \sum_1^N n^2 \beta_n [L]^{n-1} \quad (I-18)$$

et en posant $\delta = 0,4343 \frac{d \bar{n}}{d \log [L]}$

$$\text{il vient : } \delta = \frac{\sum_1^N n (n - \bar{n}) \beta_n [L]^n}{1 + \sum_1^N \beta_n [L]^n} \quad (I-19)$$

On admet que le rapport entre les constantes successives est donné par :

$$(I-20) \quad \frac{K_n}{K_{n+1}} = f x^2 \quad \text{où} \quad f = \frac{(N - n + 1) (n + 1)}{(N - n) n} \quad (I-21)$$

f : expression du rapport de deux constantes successives déduit de considérations statistiques (il n'est pas tenu compte des effets d'asymétrie, électriques ou d'autre nature).

x : facteur de répartition caractéristique du système tout entier ($0 < x < \infty$)
Si $x = 1$, le rapport (I-20) est purement statistique. La relation (I-20) est vérifiée si la courbe de formation est symétrique.

En désignant par K une constante moyenne, celle-ci sera reliée à chaque constante consécutive K_n par l'équation :

$$K_n = \frac{N - n + 1}{n} K x^{(N+1-2n)} \quad (I-22)$$

Et la constante globale $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{N}{n} K^n x^{n(N-n)}$ (I-23)

Ce qui donne, pour l'expression générale de $\bar{n}$:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n \left(\frac{N}{n}\right) K^n [L]^n x^{n(N-n)}}{1 + \sum_{n=1}^N \left(\frac{N}{n}\right) K^n [L]^n x^{n(N-n)}} \quad (I-24)$$

Au point milieu de la courbe , qui est en même temps centre de symétrie :

$$\bar{n} = N/2 ; \quad \text{l'expression (I-24) conduit à : } K [L] = 1$$

Si Δ est la valeur de la pente en ce même point milieu, on a alors :

$$\Delta = \frac{\sum_{n=1}^N n \left(n - \frac{N}{2}\right) \left(\frac{N}{n}\right) x^{n(N-n)}}{1 + \sum_{n=1}^N \left(\frac{N}{n}\right) x^{n(N-n)}} \quad (I-25)$$

De ces considérations théoriques et mathématiques, on peut déduire la méthode la plus appropriée au calcul des constantes β_n en exploitant la courbe de formation .

1 - Si, pour $\bar{n} = n - 1/2$, le système étudié ne contient que les espèces ML_n et ML_{n-1} en quantité égale, alors on a directement l'expression :

$$\log K_n = \log \left(\frac{1}{[L]} \right)_{\bar{n} = n - 1/2} \quad (I-26)$$

Ainsi, la simple lecture pour les demi-valeurs de $\bar{n}$ (Fig. I-1), de $\log [L]$ donne la valeur des constantes successives correspondantes.

2 - Une seconde méthode consiste à calculer le facteur de répartition d'après la pente Δ accessible graphiquement. La constante moyenne K du système et les constantes successives s'expriment par :

$$K = \left(\frac{1}{[L]} \right)_{\bar{n} = N/2} \quad (I-29) \quad \text{et} \quad K_n = \frac{N - n + 1}{n} K \cdot x^{N+1-2n} \quad (I-22)$$

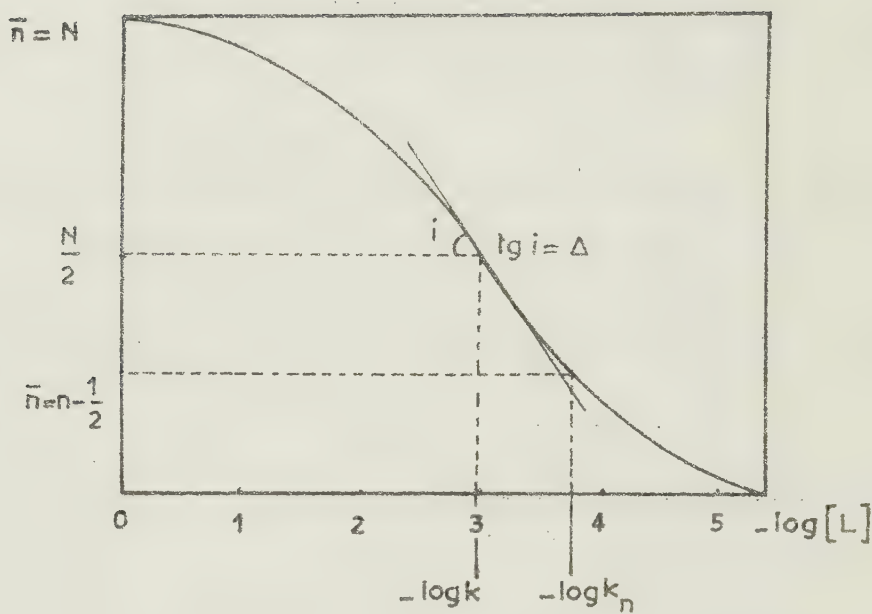


Figure I-1.

Courbe de formation théorique des chélates ML , $ML_2 \dots ML_N$ admettant comme constante moyenne K et comme constantes successives approchées $K_1 K_2 \dots K_N$.

Lorsque $x > 1$, la première méthode reste valable si la courbe de formation montre que les complexes sont bien séparés. Si $x = 1$, les deux méthodes peuvent être toutes deux utilisées bien que la seconde soit préférable. Enfin, si $x < 1$, seule la seconde donne de bons résultats.

La relation générale (I-25) devient :

$$\text{pour } N = 2 \quad x = \frac{1 - \Delta}{\Delta} \quad (\text{I-26})$$

$$\text{et} \quad \log K_1 = \log K + 2 \log x \quad \text{ou bien} \quad \log \beta_1 = \log K + 2 \log x \quad (\text{I-27})$$

$$\log K_2 = \log K - 2 \log x \quad \log \beta_2 = 2 \log K \quad (\text{I-28})$$

$$\text{pour } N = 3 \quad x^2 = \frac{9 - 4 \Delta}{12 \Delta - 3} \quad (\text{I-30})$$

et $\log K_1 = \log K + 2 \log x$ ou bien $\log \beta_1 = \log K + 2 \log x$ (I-31)

$\log K_2 = \log K$ $\log \beta_2 = 2 \log K + 2 \log x$ (I-32)

$\log K_3 = \log K - 2 \log x$ $\log \beta_3 = 3 \log K$ (I-33)

pour les valeurs supérieures de N , il est plus aisé de calculer x graphiquement à l'aide de la famille de courbes $\Delta = f(\log x, N)$, en choisissant N comme paramètre.

3 - On peut atteindre d'une façon encore plus précise les meilleures valeurs de constantes par approximations successives :

En effet, l'expression générale :

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) [L] K_1 + (\bar{n} - 2) [L]^2 K_1 \cdot K_2 + \dots + (\bar{n} - N) [L]^N K_1 \cdot K_2 \dots K_N = 0 \quad (I-34)$$

permet d'exprimer la constante K_n en fonction de valeurs connues de $\bar{n}$, $[L]$ et des valeurs approchées des autres constantes. Ainsi :

$$K_n = \frac{1}{[L]} \cdot \frac{\sum_{t=0}^{t=n-1} \frac{\bar{n} - n + 1 + t}{[L]^t \cdot K_{n-1} \cdot K_{n-2} \dots K_{n-t}}}{\sum_{t=0}^{t=N-n} (n - \bar{n} + t) [L]^t K_{n+1} \cdot K_{n+2} \dots K_{n+t}} \quad (I-35)$$

n et t étant des entiers positifs.

Les valeurs initiales sont celles déterminées pour $\bar{n} = n - 1/2$. L'expression ci-dessus transformée devient :

$$K_n = \frac{1}{[L]^{\bar{n} = n - \frac{1}{2}}} \cdot \frac{1 + \sum_{t=1}^{t=n-1} \frac{1 + 2t}{[L]^t \cdot K_{n-1} \cdot K_{n-2} \dots K_{n-t}}}{1 + \sum_{t=1}^{t=N-n} (1 + 2t) [L]^t K_{n+1} \cdot K_{n+2} \dots K_{n+t}} \quad (I-36)$$

Les constantes calculées tendent rapidement vers les valeurs réelles si le facteur de répartition est supérieur à 1. S'il lui est inférieur, la convergence est lente ou ne se produit pas. Appliquée dans de bonnes conditions, nous verrons que la méthode est aussi précise que celle des moindres carrés avec laquelle SULLIVAN, RYDBERG et MILLER (132) ont exploité les données mêmes de BJERRUM (16).

I. 3. 1. 2. - Méthodes de SILLEN, ROSSOTTI et ROSSOTTI.

Lorsqu'il ne se forme que deux complexes successifs ($N=2$), SILLEN (123), puis ROSSOTTI et ROSSOTTI (117) ont proposé une méthode d'exploitation de la fonction $\bar{n} = f(\log [L])$. Bien qu'on soit contraint, là aussi, d'admettre la formule et l'existence des deux chélates, on utilise l'ensemble de la courbe de formation. Dès lors, il faut s'assurer que la courbe que l'on désire exploiter est bien conforme aux hypothèses formulées (courbe moyenne symétrique, et $\bar{n}$ tendant vers 2).

L'équation (I-16) peut se mettre sous la forme :

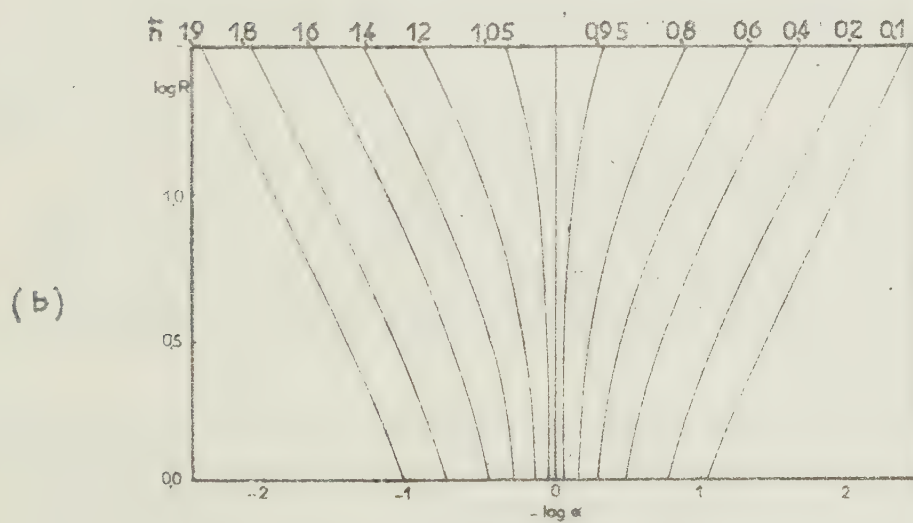
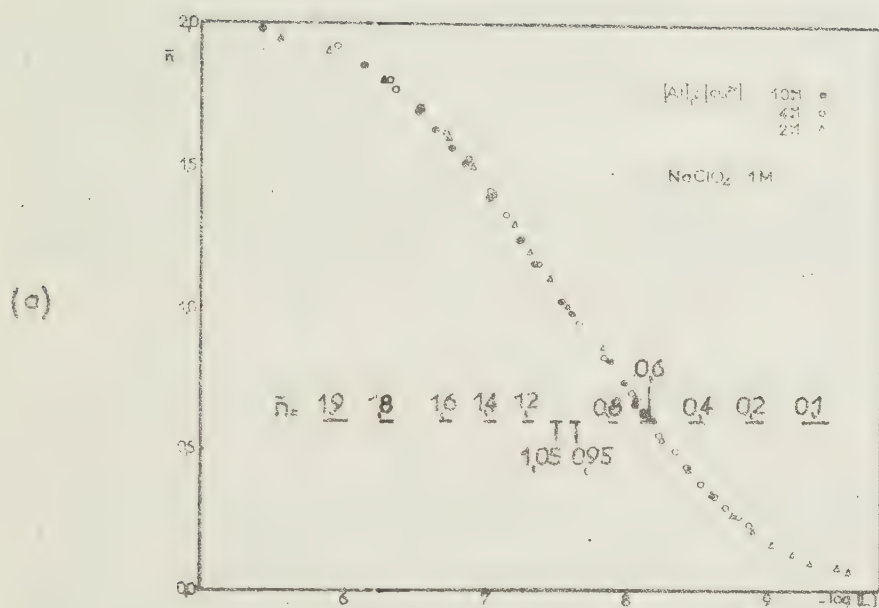
$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^2 n \beta_n [L]^n}{\sum_{n=0}^2 \beta_n [L]^n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} = \frac{R\alpha + 2\alpha^2}{1 + R\alpha + \alpha^2} \quad (I-37)$$

$$\text{en posant : } \alpha = \beta_2^{-1/2} [L]^{1/2} \quad (I-38) \quad \text{et} \quad R = \beta_1 \beta_2^{-1/2} \quad (I-39)$$

On sait que les courbes de formation sont modifiées d'une façon générale par la variation des constantes. Elles dépendent donc ici du paramètre R .

On peut calculer pour différentes valeurs de R un réseau de courbes de formation. Ainsi la coïncidence d'une courbe de cette famille avec une courbe expérimentale (l'échelle étant la même pour toutes ces courbes) indique la valeur de R correspondante. Par ailleurs, si $\log [L]$ est la valeur de l'abscisse de la courbe expérimentale qui coïncide avec $\log \alpha = 0$, on a :

$$\log [L]_0 = -\frac{1}{2} \log \beta_2 \quad (I-40)$$



Figures I - 2

- (a) Courbe de formation $\bar{n}$, $-\log [L]$ et projection des écarts pour le système cuivre-DL- α -alanine ($NaClO_4$ M 25°C) ;
- (b) Superposition de la projection des écarts et de la famille des courbes normalisées $\log R$, $\log \alpha$ conduisant aux valeurs :
- $\log R = 0,68$; $\log (\alpha)_0 = 7,58$ et $\log \beta_1 = 8,26$; $\log \beta_2 = 15,16$.

Connaissant donc ainsi les valeurs de β_1 et β_2 , on peut, en outre, estimer l'erreur sur ces valeurs en appréciant sur le graphique le déplacement latéral admissible pour conserver la meilleure coïncidence.

Pour des raisons pratiques, il n'est pas aisé de calculer et de tracer la famille complète des courbes correspondant à l'équation (I-37). Au mieux, seule une valeur approchée de R peut être obtenue. Aussi l'expression (I-37) est transformée en :

$$R = \frac{\alpha^2 (2 - \bar{n}) - \bar{n}}{\alpha (\bar{n} - 1)} \quad (I-41)$$

On peut facilement calculer la famille des courbes $\log R = f(\log \alpha)_{\bar{n}}$ où $\bar{n}$ est devenu paramètre. Un réseau trop dense n'apportant rien de plus à la précision des mesures, on le construit en prenant seulement quelques valeurs de $\bar{n}$ à intervalles réguliers de 0 à 2. Les points figuratifs de la fonction $\log R = f(\log \alpha)_{\bar{n}}$ (I-41) sont représentés sur la figure I-2 b (valeurs du tableau I - Annexe I) pour quelques valeurs de $\bar{n}$. D'une façon générale, l'emploi d'un tel réseau conduit aux opérations suivantes :

On projète sur une horizontale l'écart latéral admissible des points de la courbe de formation expérimentale (fig. I-2 a) aux valeurs de $\bar{n}$ utilisées pour la construction du réseau. La superposition de la projection des écarts et du réseau permet de chercher par des déplacements parallèles aux axes, leur meilleure coïncidence. Elle conduit à la valeur de $\log R$ correspondant, le déplacement vertical permis indiquant sa précision.

où $\log \beta_2$ se déduit de la même façon de $\log [L]_0 = -\frac{1}{2} \log \beta_2$,
où $\log [L]_0$ est la valeur donnée par l'intersection des axes
et $\log R$ (où $\log \alpha = 0$).

$$\text{Ainsi :} \quad \log \beta_1 = \frac{1}{2} \log \beta_2 + \log R \quad (I-42)$$

$$\log \beta_2 = -2 \log [L]_0 \quad (I-43)$$

Lorsque la famille des courbes théoriques (I-41) est tracée, on obtient R rapidement et sûrement. Cette méthode de "curve fitting" de ROSSOTTI et ROSSOTTI peut encore s'appliquer, mais sous une autre forme, lorsque les chélates ML , ML_2 , ML_3 sont formés successivement.

Pour $N = 3$, l'expression (I-16) ne peut être transformée en un simple polynôme en $[L]$:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^3 n \beta_n [L]^n}{\sum_{n=0}^3 \beta_n [L]^n} = \frac{\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2 + 3 \beta_3 [L]^3}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3} \quad (I-44)$$

Mais la somme $\sum_{n=0}^3 \beta_n [L]^n$ peut être obtenue à partir des données $\bar{n}$ et $[L]$ par l'expression de FRONAEUS (50)(52) :

$$\sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n = \int_0^{\frac{[L]}{L}} \frac{\bar{n}}{L} d[L] = \int_0^{\frac{[L]}{L}} \bar{n} d \ln [L] \quad (I-45)$$

La valeur numérique de cette intégrale est obtenue graphiquement à partir de la courbe de formation $\bar{n}$, $\log [L]$ expérimentale. Si on admet aux faibles valeurs de $\bar{n}$ (c'est-à-dire aux faibles valeurs de $[L]$) que seul le premier chélate ML est présent, on a :

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} \int_0^{\frac{[L]}{L}} \frac{\bar{n}}{[L]} d[L] = \frac{1}{1 - \bar{n}} \quad (I-46)$$

On peut dès lors écrire une fonction F telle que :

$$F = \sum_{n=0}^N (\beta_n [L]^n - 1) [L]^{-1} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \beta_3 [L]^2 \quad (I-47)$$

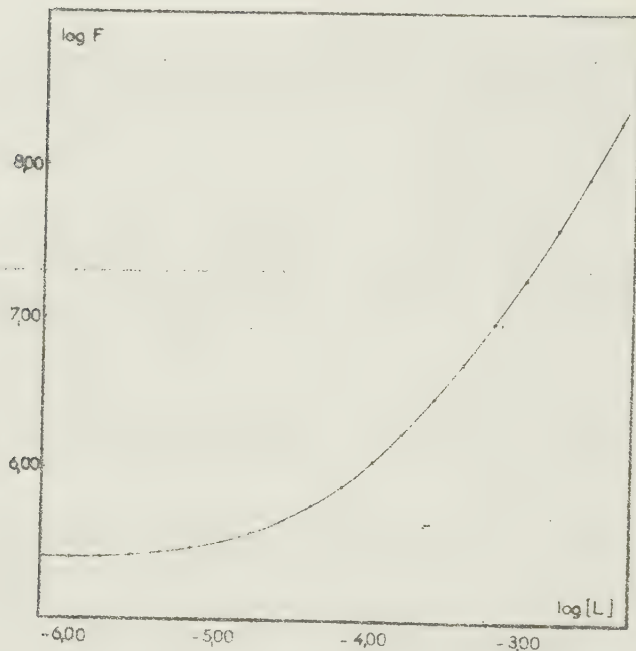
La valeur de F est directement déduite de la courbe expérimentale $\bar{n}$, $\log [L]$ pour chaque valeur de $[L]$ correspondante.

L'expression (I-47) est normalisable. En effet :

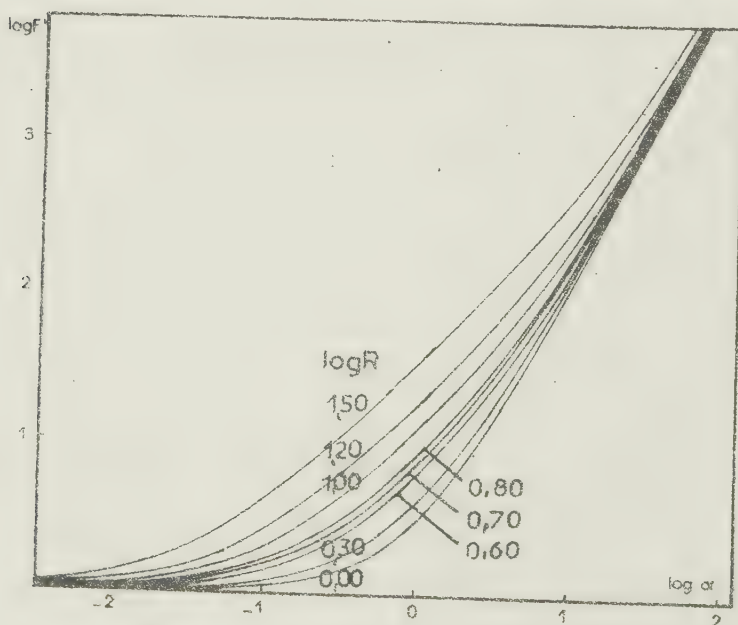
$$F' = F \beta_1^{-1} = 1 + \beta_1^{-1} \cdot \beta_2 \cdot [L] + \beta_1^{-1} \cdot \beta_3 \cdot [L]^2 = 1 + R \alpha + \alpha^2 \quad (I-48)$$

$$\text{en posant : (I-49) } \alpha = [L] \beta_1^{-1/2} \beta_3^{1/2} \text{ et } R = \beta_1^{-1/2} \cdot \beta_2 \cdot \beta_3^{-1/2} \quad (I-50)$$

(a)



(b)



Figures I - 3.

(a) Courbe représentative $\log F$, $-\log [L]$ du système nickel-DL- α -alanine NaClO_4 M 25°C .

(b) Famille des courbes normalisées $\log F'$, $-\log \alpha$.

La superposition de (a) et de (b) montre une coïncidence entre la courbe expérimentale et l'une des courbes de la famille telle que :

$\log R = 0,70$, $\log [L]_0 = -3,82$, $\log (F')_0 = 5,39$ et $\log \beta_1 = 5,39$

$\log \beta_2 = 9,91$ $\log \beta_3 = 13,03$.

Les paramètres sont alors déterminés en comparant (fitting) les données expérimentales $\log F$, $\log [L]$ (fig. I-3 a) avec la famille des courbes normalisées $\log F'$, $\log \alpha$ (fig. I-3 b). Les données que nous avons calculées permettant la construction d'un tel abaque figurent dans le tableau II de l'Annexe I.

Les valeurs de β_1 et β_3 sont données par $\log (F')_0 = \log \beta_1$ (I-51) et $\log [L]_0 = \frac{1}{2} \log \beta_1 - \frac{1}{2} \log \beta_3$ (I-52).

Celle de β_2 se déduit de la valeur de R déterminée graphiquement. Une telle méthode peut être étendue à l'étude des complexes hydroxylés et polynucléaires ou elle se révèle extrêmement féconde.

1.3.2. - Utilisation des données $[M]$, $[L]$.

Lorsqu'on dispose d'une électrode réversible par rapport au cation complexé, la mesure simultanée du potentiel de cette électrode et du pH permet d'utiliser la méthode graphique de LEDEN (77). En admettant la seule formation des complexes successifs ML , $ML_2 \dots ML_n$, l'expression (I-13) peut se mettre sous la forme :

$$F_1 = \frac{[M]_t - [M]}{[M] \cdot [L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \dots + \beta_N [L]^{N-1} \quad (I-53)$$

La connaissance des couples de valeurs $[M]$, $[L]$ permet le calcul de F_1 . L'exploitation graphique de la fonction $F_1 = f([L])$ conduit directement aux valeurs des constantes de stabilité β_n .

REMARQUE : Si l'on ne peut réaliser ou utiliser d'électrodes réversibles fournissant la valeur de $[M]$, la fonction F_1 peut cependant être connue en utilisant l'expression de FRONAEUS (50) :

$$F_1 = \frac{\int_0^{[L]} \frac{\bar{n}}{L} d[L] - 1}{[L]} \quad (I-54)$$

Aux faibles valeurs de $[L]$ la courbe représentative de F_1 , $f([L])$ peut être assimilée à une droite, c'est-à-dire lorsque les complexes ML et ML_2 sont les seuls formés en quantité appréciable. On obtient alors β_1

par l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées. Lorsque $N = 2$, on a réellement une droite dont la pente fournit β_2 . Si $N > 2$, on calcule la fonction F_2 .

$$F_2 = \frac{F_1 - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3 [L] + \dots + \beta_N [L]^{N-2} \quad (I-55)$$

qui permet d'atteindre β_2 . La détermination successive des constantes β_n et des fonctions F_N permet d'obtenir β_N . Dans cette valeur s'accumulent toutes les erreurs commises sur l'évaluation des constantes précédentes. On peut vérifier ces constantes en inversant l'ordre de leur détermination. Ainsi, la fonction :

$$F'_1 = F_1 [L]^{1-N} = \beta_N + \beta_{N-1} [L]^{-1} + \sum_{n=1}^{N-2} \beta_n [L]^{n-N} \quad (I-56)$$

La courbe $F'_1, [L]^{-1}$ permet la détermination graphique de β_N . On définit de la même façon les fonctions F'_n qui conduisent successivement aux constantes $\beta_{N-1} \dots \beta_1$. Si la concordance n'est pas suffisante, la même suite d'opérations est reprise le nombre de fois nécessaire (21).

La forme des courbes représentatives des fonctions $F_1 \dots F_N$ permet de confirmer l'existence et la formule des complexes. LEFEBVRE (79) a montré ainsi l'inexistence du premier complexe du zinc avec l'ammoniac $Zn(NH_3)^{2+}$ admis par BJERRUM.

I. 3. 3. - Utilisation des données $\bar{p}$, $[H]$.

Les déterminations des constantes de stabilité des complexes n'ont de sens que si elles s'appuient sur des valeurs aussi exactes que possible des constantes d'ionisation des coordinats. Pour ces dernières les méthodes conductimétriques et potentiométriques très précises conjuguées aux méthodes d'extrapolation employées par NIMS (108), HARNED (57), OWEN (109) et MAC INNES (85) fournissent les valeurs à force ionique sensiblement nulle. Nos conditions opératoires (force ionique élevée - nature des agents coordinants) n'étant pas compatibles avec ces méthodes, nous avons dû nous contenter de calculer nos constantes à partir de mesures de pH à l'électrode de verre dans les mêmes conditions que celles adoptées pour l'étude des chélates.

C'est de la nature du groupement ionisable que dépendra l'emploi d'une méthode de préférence à une autre. En effet, les agents chélatants que nous avons utilisés possèdent deux et parfois trois groupements fonctionnels susceptibles de fixer des protons. Pour la plupart d'entre eux, l'ionisation de chaque groupe se produit dans des zones de pH suffisamment éloignées pour que seulement deux formes ionisées soient simultanément en équilibre. Il arrive par contre que les valeurs des constantes soient suffisamment rapprochées pour que l'on ait simultanément trois espèces en équilibre.

Considérons le cas d'un acide aminé qui peut exister sous formes protonique, zwitterion et anionique désignées respectivement par H_2L^+ , HL^+ , L^- . Les constantes d'ionisation s'écrivent :

$$K_1^H = \frac{[H^+].[L^-]}{[HL^+]} \quad (I-57)$$

$$K_2^H = \frac{[HL^+].[H^+]}{[H_2L^+]} \quad (I-58)$$

Elles correspondent aux équilibres :



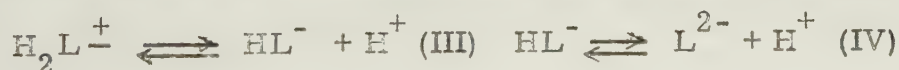
et sont calculées en mesurant le pH de solutions de l'agent chélatant neutralisées à moitié par de la soude ou de l'acide perchlorique. Le même calcul (104) peut s'appliquer également à chaque point de la courbe de neutralisation d'une solution d'agent chélatant par de la soude ou de l'acide perchlorique. Dans ces conditions :

$$pK_2^H = pH - \log \left(\frac{[L]_t}{A - [H]} - 1 \right) \quad (I-59)$$

$$pK_1^H = pH + \log \left(\frac{[L]_t}{B - [OH]} - 1 \right) \quad (I-60)$$

où A est la concentration totale en acide et B la concentration totale en base. Les deux constantes sont ainsi mesurées séparément.

Comme il arrive parfois, lorsque la formule de l'agent chélatant est du type H_2L^+ , on a un troisième équilibre dans la même zone de pH.



Les constantes de ces deux équilibres étant trop rapprochées, le calcul précédent n'est plus applicable, mais on peut considérer que dans le système L-H, le nombre moyen de protons liés à l'agent coordinant est donné par :

$$(I-61) \quad \bar{p} = \frac{2 [L]_t + A - B + [OH]}{[L]_t} \quad \begin{array}{l} \text{A et B ayant la même} \\ \text{signification que plus} \\ \text{haut.} \end{array}$$

Il en résulte une nouvelle fonction $\bar{p} = f(\log [H])$ dont l'exploitation graphique peut s'effectuer par les méthodes précédemment décrites (BJERRUM, SILLEN et ROSSOTTI, ROSSOTTI).

I. 3.4 - Choix de la Méthode.

Bien que l'on ait toujours intérêt à adopter, pour une détermination quelconque la méthode la plus simple et la plus rapide, il importe, lorsqu'il s'agit de constantes de stabilité, de ne point cependant sacrifier la précision. Or, cette dernière dépend essentiellement de celle des mesures expérimentales et de la façon (mathématique ou graphique) dont elles sont exploitées.

Effectuées avec les appareils actuels de bonne construction et dans des conditions bien précisées et d'une reproductibilité soigneusement vérifiée, les mesures de potentiel d'électrode, qu'il s'agisse de connaître le pH ou la concentration d'un cation fournissent d'excellentes données. Le plus expéditif est évidemment de faire ces deux déterminations simultanément sur la même solution et de n'avoir ensuite qu'à exploiter (graphiquement ou par calcul) les données $[M]$, $[L]$. A défaut d'électrode réversible par rapport au cation métallique, on peut atteindre la concentration $[M]$ de ce dernier par la méthode de la surface potentiométrique. Mais, dans le cas des systèmes simples ne comportant qu'un cation et un coordinat, l'accroissement du nombre de mesures qui sont alors nécessaires ne se justifie pas en général.

Quant à la façon la meilleure d'exploiter les données expérimentales, on pourra s'inspirer des considérations suivantes : 1) afin d'aboutir, dans le résultat final, à une précision du même ordre que celle des mesures expérimentales, il conviendra de tenir compte de l'ensemble des valeurs ayant servi à tracer une courbe de formation plutôt que de n'utiliser que quelques points expérimentaux.

- 2) On choisira de préférence la méthode qui permet d'effectuer un calcul d'erreur sur le résultat.
- 3) On adoptera, pour le tracé des courbes représentatives, une échelle adaptée à l'amplitude de variation des variables (par exemple, une échelle logarithmique si les concentrations couvrent un très large domaine).
- 4) toutes les fois que ce sera possible, on essaiera de recouper les valeurs obtenues par une méthode graphique au moyen d'une méthode algébrique en utilisant, de préférence, un calculateur électronique.

I - 4. - Exploitation des données expérimentales pour la résolution des systèmes mixtes mononucléaires M - L - L'.

En regard des travaux extrêmement nombreux relatifs à la stabilité des complexes simples, travaux au cours desquels furent développées les diverses méthodes analytiques et graphiques que nous venons d'exposer, on ne trouve jusqu'à ce jour qu'un nombre très restreint de publications se rapportant aux complexes mixtes, c'est-à-dire comportant au moins deux coordinats différents fixés sur le groupe central. Tirant parti des données expérimentales classiques (potentiométrie, spectrophotométrie, polarographie...) les auteurs qui ont abordé ce problème (70)(73)(142)(51)(63)...se sont limités à la résolution de quelques cas particuliers. Notre propre étude étant centrée sur les chélates mixtes, nous avons jugé utile au contraire de dégager les principales voies d'accès à la connaissance des équilibres complexes où participent à la fois des chélates simples et mixtes. Concentrant notre attention sur l'utilisation des données potentiométriques, nous exposerons, dans le présent paragraphe, comment on peut adapter aux chélates mixtes les méthodes précédemment discutées. Les chapitres ultérieurs montreront que les raisonnements utilisés s'appliquent aussi bien à la chélation d'un métal tétracoordiné (cuivre) qu'à celle d'un métal hexacoordiné (nickel) par différents agents bidentates (acide-alcool, acides aminés, acide-phénol). C'est dire que l'adaptation aux complexes mixtes des méthodes que nous préconisons conserve un très grand caractère de généralité et doit pouvoir permettre de résoudre les systèmes complexes les plus divers. Alors que, dans le cas des systèmes simples, on a généralement le choix entre plusieurs méthodes d'exploitation des données comme nous l'avons discuté plus haut, l'éventail des possibilités se resserre lorsqu'interviennent des complexes mixtes. Nous avons pu cependant faire appel à deux manières distinctes d'aborder le problème : 1) La méthode graphique de la surface potentiométrique offrant certainement le maximum de généralité puisqu'elle

permet, en n'exploitant que des mesures de pH, d'atteindre en principe les concentrations et par suite, les constantes de stabilité des espèces simples ou mixtes d'un système quelconque ; 2) la méthode analytique inspirée des travaux de NÄSÄNEN et coll.(102)(105), qui, utilisant un moins grand nombre de données expérimentales, nécessite par contre un calculateur électronique pour résoudre avec suffisamment de rapidité les lourds systèmes d'équations auxquels elle aboutit.

Nous ajouterons quelques indications sur un autre procédé faisant appel au calcul décrit récemment par LEUSSING (80) mais que nous n'avons pas nous-même utilisé.

I. 4.1. - Méthode de la surface potentiométrique.

La méthode de LEFEBVRE d'application longue et fastidieuse par le grand nombre de mesures expérimentales qu'elle implique offre néanmoins l'avantage de présenter le maximum de généralité. C'est à elle que nous avons eu recours toutes les fois que les autres méthodes étaient en défaut, en particulier lorsque le calcul algébrique devenait inextricable.

I. 4.1.1. - Coexistence des chélates simples et d'un seul chélate mixte $M M L'$.

Comme nous l'avons montré dans le cas particulier du système cuivre-acide glycolique-glycine (91) l'application de la méthode de LEFEBVRE implique :

1) - une étude de la variation de la concentration en anion coordonnant L qui conduit à la fonction :

$$- \log [L] = pL = f_L (pH) ;$$

2) - une étude de la variation de la concentration de L' soit :

$$- \log [L'] = pL' = f_{L'} (pH).$$

Si la fonction précédente est connue avec une précision suffisante, $[L']$ peut être directement calculée comme nous le verrons plus loin ;

3) - une étude de la variation de la concentration du groupe central M fournissant la fonction :

$$- \log [M] = pM = f_M (pH)$$

Dans le cas des ions cuivriques, la même fonction peut également être déduite des mesures de potentiel de l'électrode réversible Hg-Cu/Cu^{2+} .

L'ensemble de ces déterminations permet de connaître la concentration en chacun des constituants libres $[L]$, $[L']$, $[M]$ à un pH donné. D'après la constante d'ionisation des agents chélatants, on peut calculer leur concentration à l'état libre. Il en est de même pour celle des chélates simples ML , ML' , ML_2 , ML'_2 . Dans ces conditions, la moyenne des trois valeurs de $[MLL']$ tirées des équations suivantes, donne la concentration en chélate mixte.

$$[M]_t = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML'] + [ML'_2] + [MLL'] \quad (\text{I-61})$$

$$[L]_t = [H_2L] + [HL] + [L] + [ML] + 2[ML_2] + [MLL'] \quad (\text{I-62})$$

$$[L']_t = [H_2L'] + [HL'] + [L'] + [ML'] + 2[ML'_2] + [MLL'] \quad (\text{I-63})$$

La constante de stabilité du chélate mixte MLL' s'exprimant par :

$$\beta_{11} = \frac{[MLL']}{[M].[L].[L']} \quad \text{soit} \quad \log \beta_{11} = \log [MLL'] + pM + pL + pL',$$

il est facile d'en obtenir la valeur.

Dans tout le raisonnement précédent, nous avons admis implicitement, comme il est logique de le faire dans le cas d'un cation généralement tétracoordiné comme le cuivre, qu'il ne peut se former qu'un seul chélate mixte de la formule MLL' . On peut vérifier cette hypothèse en écrivant des relations où interviendraient d'autres chélates mixtes, tels que MLL'_2 et ML_2L' correspondant à la coordinence 6 pour le cation ; les valeurs des expressions β_{12} et β_{21} qui caractérisent alors ces espèces hypothétiques ne sont pas constantes, ce qui exclut cette possibilité. D'autre part, la méthode de la surface potentiométrique permet de déterminer le nombre de particules en fonction du pH ; si on compare alors la courbe représentative de cette fonction expérimentale avec celles que l'on calcule en admettant les différentes formules de chélates mixtes, on peut facilement en déduire la vraie coordinence du cation.

I. 4.1.2. - Coexistence des chélates simples et des chélates mixtes MLL' , MLL'_2 et ML_2L' .

Si l'étude préalable des systèmes simples $M-L$ et $M-L'$ a mis en évidence la formation des chélates ML_3 et ML'_3 , on peut prévoir que le

métal M manifestera aussi sa coordinence 6 dans les chélates mixtes et, qu'à côté de l'espèce MLL' , il existera également MLL'_2 et ML_2L' . La méthode de la surface potentiométrique sera encore applicable, et les concentrations des espèces en équilibre obéiront aux relations :

$$[H]_t - B = \sum_1^p p [H_p L] + \sum_1^{p'} p' [H_{p'} L] + [H] - [OH] \quad (I-65)$$

$$[M]_t = [M] + [ML] + [ML'] + [ML_2] + [ML'_2] + [ML_3] + [ML'_3] + [MLL'] + [ML_2L'] + [MLL'_2] \quad (I-66)$$

$$[L]_t = [H_2L] + [HL] + [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + [MLL'] + 2[ML_2L'] + [MLL'_2] \quad (I-67)$$

$$[L']_t = [H_2L'] + [HL'] + [L'] + [ML'] + 2[ML'_2] + 3[ML'_3] + [MLL'] + 2[ML'_2L'] + [ML_2L'] \quad (I-68)$$

Comme précédemment, les fonctions $pL = f_L(pH)$, $pL' = f_{L'}(pH)$ et $pM = f_M(pH)$ permettent de calculer la concentration des espèces simples. Des équations (I-66), (I-67), (I-68), on peut tirer les trois inconnues $[MLL']$, $[MLL'_2]$, $[ML_2L']$ et les constantes β_{11} , β_{21} , β_{12} sont déduites facilement.

Si par analogie avec les chélates simples, on admet la formation successive des chélates mixtes MLL' puis MLL'_2 et ML_2L' , il semble avantageux de déterminer l'une après l'autre leur constante de stabilité.

La relation (I-66) peut se mettre sous la forme :

$$F_1 = \frac{[M]_t - \left(\sum_1^n [ML_n] + \sum_1^{n'} [ML'_{n'}] + [M] \right)}{[M] \cdot [L] \cdot [L']} = \beta_{11} + \beta_{21}[L] + \beta_{12}[L'] \quad (I-69)$$

Par ailleurs, lorsque $[L]$ tend vers zéro, $[L']$ également, et on déduit facilement β_{11} de l'intersection de la droite avec l'axe F_1 .

Dans la zone de formation des espèces ML_3 et ML'_3 , on a d'après (I-66) et (I-67) :

$$[ML_2L'] + [MLL'] = [M]_t - \left(\sum_1^n [ML_n] + \sum_1^{n'} [ML'_{n'}] + [MLL'] \right) \quad (I-70)$$

$$\text{et } 2 [ML_2L'] + [MLL'_2] = [L]_t - \left(\sum_1^p [H_pL] + n \sum_1^n [ML_n] + [MLL'] \right) \quad (I-71)$$

La valeur extrapolée β_{11} de la constante de stabilité de l'espèce MLL' permet la résolution de ce système et par suite la détermination de β_{21} et β_{12} .

Pour obtenir une meilleure valeur de β_{11} , on transforme (I-69) en posant :

$$F_2 = F_1 - \beta_{21} [L] - \beta_{12} [L'] = \beta_{11} \quad (I-72)$$

La courbe représentative $F_2 = f([L])$ est une horizontale, dont l'intersection avec F_1 donne une valeur améliorée de β_{11} qui permet à son tour de calculer de meilleures valeurs de β_{21} et β_{12} . Les valeurs obtenues convergeront d'autant plus rapidement que les espèces MLL' d'une part et ML_2L' et MLL'_2 d'autre part auront des domaines de stabilité mieux séparés.

Cependant, l'existence d'un nombre croissant d'espèces nouvelles en équilibre complique et peut même rendre hasardeux la détermination de leurs concentrations et par suite la connaissance de leur stabilité. Il est alors intéressant de faire varier le rapport des constituants pour favoriser la formation de l'une ou l'autre espèce.

Dans une de nos publications (91), ainsi que dans une autre plus récente (93bis), nous avons montré que l'existence, la formule et la constante de stabilité d'un chélate mixte pouvaient être établies en appliquant la méthode très générale de LEFEBVRE.

I. 4.2. - Méthodes analytiques.

I. 4.2.1. - Méthode de NÄSÄNEN.

Lorsqu'un système MLL' comporte un cation tétracoordinant M et deux agents chélatants bidentates L et L' , qui ne peut donc donner lieu qu'à la formation d'un seul chélate mixte MLL' en équilibre avec les espèces simples, on peut limiter les déterminations expérimentales au tracé de quelques courbes de neutralisation dont les points fournissent les éléments nécessaires à la résolution d'un système d'équations en nombre égal à celui des inconnues.

Cette méthode, que nous appelons "analytique" en raison des lourds calculs algébriques qu'elle impose fut préconisée en 1961 par NÄSÄNEN et MERILAINEN (102). Comme ces auteurs l'ont montré ensuite (105), ainsi que nous-mêmes (93), elle ne devenait vraiment praticable que grâce à l'emploi d'ordinateurs. Cette mécanisation de la résolution des systèmes d'équations confère à la méthode analytique un avantage certain au point de vue rapidité sur la méthode de la surface potentiométrique car les mesures expérimentales sont moins nombreuses et leur exploitation graphique en grande partie supprimée. Elle est cependant moins générale car son application se réduit aux cas où le nombre d'inconnues (constituants libres, constantes de stabilité des mixtes) est au plus égal au nombre d'équations définissant le système. Cette condition est remplie lorsque le cation est tétracoordinant et les coordinats bidentates. Elles n'est plus vérifiée si, par exemple, le nombre de coordination augmente ou si l'un des coordinats devient monodentate.

En fait, comme nous l'avons indiqué dans nos publications antérieures (92)(93)(94) l'application de la méthode purement analytique pré-suppose que l'on soit certain de l'existence et de la formule du chélate mixte. En tout cas, comme les vérifications des résultats sont toujours utiles dans l'étude de ces système complexes il sera généralement indiqué de compléter les données expérimentales nécessaires à l'application de la méthode analytique par une détermination du nombre de particules suivant la technique de LEFEBVRE, ce qui est relativement expéditif, et permet de s'assurer que celui-ci coïncide pour toute la zone de pH étudiée avec les valeurs calculées.

La méthode analytique consiste à écrire, dans le cas où ne se forme que le mixte MLL' , une série de quatre équations qui doivent être simultanément satisfaites lorsqu'en un point d'une courbe de neutralisation

suivie potentiométriquement, nous avons ajouté, à une solution de concentrations initiales bien déterminées, une quantité de base connue. En donnant aux symboles les significations suivantes :

$[H]_t$, concentration initiale totale en ions H^+ neutralisables
 ($[H]_t = [HClO_4]_t + [L]_t + [L']_t$: si L et L' sont deux acides aminés
 et $[H]_t = [HClO_4]_t + [L]_t + 3 [L']_t$: si L est un acide aminé et L' l'acide sulfo 5 salicylique).

$[M]_t$, $[L]_t$, $[L']_t$: concentrations initiales totales du cation et des deux coordinats.

B : concentration de la base ajoutée au point considéré.

K_1^H , K_2^H : constantes d'ionisation de H L.

$K_1^{H'}$, $K_2^{H'}$: constantes d'ionisation de H L'.

β_{01} , β_{02} : constantes de stabilité des espèces ML' , ML'_2

β_{10} , β_{20} : constantes de stabilité des espèces ML , ML_2 .

β_{11} : constante de stabilité du chélate mixte MML' .

$$[H]_t - B = [L] \cdot \left[\left(K_1^H \right)^{-1} \cdot [H] + 2 \left(K_1^H K_2^H \right)^{-1} \cdot [H]^2 \right] + [L'] \cdot \left[\left(K_1^{H'} \right)^{-1} \cdot [H] + 2 \left(K_1^{H'} K_2^{H'} \right)^{-1} \cdot [H]^2 \right] + [H] - [CH] \quad (I-73)$$

$$[M]_t = [M] + \beta_{01} [M] \cdot [L'] + \beta_{02} [M] \cdot [L']^2 + \beta_{10} [M] \cdot [L] + \beta_{20} [M] \cdot [L]^2 + \beta_{11} [M] \cdot [L] \cdot [L'] \quad (I-74)$$

$$[L]_t = [L'] \cdot \left[1 + \left(K_1^{H'} \right)^{-1} \cdot [H] + \left(K_1^{H'} K_2^{H'} \right)^{-1} \cdot [H]^2 \right] + \beta_{01} [M] \cdot [L'] + 2 \beta_{02} [M] \cdot [L']^2 + \beta_{11} [M] \cdot [L] \cdot [L'] \quad (I-75)$$

$$[L]_t = [L] \cdot \left[1 + \left(K_1^H \right)^{-1} \cdot [H] + \left(K_1^H K_2^H \right)^{-1} \cdot [H]^2 \right] + \beta_{10} [M] \cdot [L] + 2 \beta_{20} [M] \cdot [L]^2 + \beta_{11} [M] \cdot [L] \cdot [L'] \quad (I-76)$$

Ce système de quatre équations peut être résolu puisqu'il ne comporte que les quatre inconnues :

$$[M], [L], [L'], \beta_{11}.$$

qui représentent respectivement les concentrations des ions M , des anions coordonnants à l'instant considéré et la constante de stabilité du chélate mixte. Les autres constantes d'équilibre sont connues ainsi que les paramètres $[H]_t$, $[M]_t$, $[L]_t$, $[L']_t$ qui correspondent aux concentrations initiales choisies, B et $[H]$ se trouvent mesurés au point considéré.

Les relations (I-73) à (I-76) peuvent se mettre sous la forme d'une équation du troisième degré en $[L]$:

$$\alpha_1 [L]^3 + \alpha_2 [L]^2 + \alpha_3 [L] + \alpha_4 = 0 \quad (I-77)$$

avec :

$$\alpha_1 = 2(I - bJ) (\beta_{20} - b^2 \beta_{02}) \quad (I-78)$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 = & (I - bJ) (\beta_{10} + b\beta_{01} + 4ab\beta_{02}) \\ & + 2(\beta_{20} - b^2\beta_{02})(2[M]_t - [L]_t - [L']_t + J a) \\ & + (I + bJ)(\beta_{10} - b\beta_{01}) \end{aligned} \quad (I-79)$$

$$\begin{aligned} \alpha_3 = & -a(\beta_{10} + 2a\beta_{02})(I - bJ) + (2 + a\beta_{01})(I + bJ) \\ & + (2[M]_t - [L]_t - [L']_t + aJ)(\beta_{10} + b\beta_{01} + 4ab\beta_{02}) \\ & - (\beta_{10} - b\beta_{01})([L]_t - [L']_t + aJ) \end{aligned} \quad (I-80)$$

$$\begin{aligned} \alpha_4 = & -a(\beta_{01} + 2\beta_{02}a)(2[M]_t - [L']_t - [L]_t + aJ) \\ & - (2 + \beta_{01}a)([L]_t - [L']_t + aJ) \end{aligned} \quad (I-81)$$

où :

$$I = 1 + \left(K_1^H\right)^{-1}[H] + \left(K_1^H K_2^H\right)^{-1}[H]^2 \quad (I-82)$$

$$J = 1 + \left(K_1^H\right)^{-1}[H] + \left(K_1^H K_2^H\right)^{-1}[H]^2 \quad (I-83)$$

$$a = \frac{[H]_t - B - [H] + [OH]}{\left(K_1^H\right)^{-1}[H] + 2\left(K_1^H K_2^H\right)^{-1}[H]^2} \quad (I-84)$$

$$b = \frac{\left(K_1^H\right)^{-1}[H] + 2\left(K_1^H K_2^H\right)^{-1}[H]^2}{\left(K_1^H\right)^{-1}[H] + 2\left(K_1^H K_2^H\right)^{-1}[H]^2} \quad (I-85)$$

L'équation (I-77) peut être résolue par la méthode classique de CARDAN à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 1620 et les valeurs de $[M]$, $[L']$ et β_{11} sont alors facilement déduites des relations (I-73) -(I-76).

Si l'on avait envisagé la formation des chélates mixtes MLL'_2 ou ML_2L' pour lesquels le métal présente la coordinence six, on aurait été conduit à résoudre pour chacun de ces cas un nouveau système d'équations analogues aux précédentes. Suivant que l'on admet pour ce chélate mixte les formules MLL'_2 ou ML'_2L , on aurait respectivement :

$$(I-86) \equiv (I-73)$$

$$[M]_t = [M] + \beta_{01} [M] \cdot [L'] + \beta_{02} [M] \cdot [L']^2 + \beta_{10} [M] \cdot [L] + \beta_{20} [M] \cdot [L]^2 + \beta_{12} [M] \cdot [L] \cdot [L']^2 \quad (I-87)$$

$$[L']_t = [L'] \cdot \left[1 + \left(K_1^H \right) [H] + \left(K_1^H \cdot K_2^H \right) [H]^2 \right] + \beta_{01} [M] \cdot [L'] + 2 \beta_{02} [M] \cdot [L']^2 + 2 \beta_{12} [M] \cdot [L] \cdot [L']^2 \quad (I-88)$$

$$[L]_t = [L] \cdot \left[1 + \left(K_1^H \right) [H] + \left(K_1^H \cdot K_2^H \right) [H]^2 \right] + \beta_{10} [M] \cdot [L] + 2 \beta_{20} [M] \cdot [L]^2 + \beta_{12} [M] \cdot [L] \cdot [L']^2 \quad (I-89)$$

$$\text{et} \quad (I-90 \equiv (I-73))$$

$$[M]_t = [M] + \beta_{01} [M] \cdot [L'] + \beta_{02} [M] \cdot [L']^2 + \beta_{10} [M] \cdot [L] + \beta_{20} [M] \cdot [L]^2 + \beta_{21} [M] \cdot [L]^2 \cdot [L'] \quad (I-90)$$

$$[L']_t = [L'] \cdot \left[1 + \left(K_1^H \right) [H] + \left(K_1^H \cdot K_2^H \right) [H]^2 \right] + \beta_{01} [M] \cdot [L'] + 2 \beta_{02} [M] \cdot [L']^2 + \beta_{21} [M] \cdot [L]^2 \cdot [L'] \quad (I-92)$$

$$[L]_t = [L] \cdot \left[1 + \left(K_1^H \right) [H] + \left(K_1^H \cdot K_2^H \right) [H]^2 \right] + \beta_{10} [M] \cdot [L] + 2 \beta_{20} [M] \cdot [L]^2 + 2 \beta_{21} [M] \cdot [L]^2 \cdot [L'] \quad (I-93)$$

β_{12} et β_{21} sont les constantes de stabilité attribuées à ces deux chélates. Elles s'expriment par :

$$\beta_{12} = \frac{[MLL'_2]}{[M] \cdot [L] \cdot [L']^2} \quad \beta_{21} = \frac{[ML_2L']}{[M] \cdot [L]^2 \cdot [L']}$$

Les autres symboles ont la même signification que précédemment et la même méthode de résolution peut être utilisée pour ce système.

I. 4.2.2. - Méthode de LEUSSING (80).

D'une façon schématique, on peut dire que la méthode de LEUSSING revient à comparer les courbes de neutralisation expérimentales et calculées de solutions contenant des quantités connues de réactifs. En chaque point d'une de ces courbes, on calcule les valeurs de pH pour plusieurs valeurs des constantes de stabilité des espèces mixtes possibles. Le meilleur jeu de constantes est obtenu par la méthode des moindres carrés.

I - 5. - Emploi des calculatrices électroniques.

L'exploitation des données expérimentales dans la plupart des études quantitatives sur les équilibres des solutions de complexes impose des calculs d'autant plus longs que l'on recherche de plus grandes précisions, que le nombre d'espèces est plus élevé et que l'on désire tirer parti d'un nombre de données plus important.

Grâce aux ordinateurs de divers types et au personnel spécialisé dont les Centres de Calcul sont dotés depuis quelques années, le caractère fastidieux de ces calculs a disparu, leur durée d'exécution a été réduite dans des proportions considérables et il devient alors avantageux de choisir les méthodes qui économisent des expériences au prix d'une exploitation mathématique plus compliquée des données.

Les calculs qui dans les déterminations de stabilité des complexes pourront être commodément résolus par un ordinateur peuvent être classés ainsi :

1 - Calculs classiques longs et fastidieux : par exemple, le calcul du nombre de formation $\bar{n}$, les méthodes par itération, le raffinement des constantes etc....

2 - Calculs décourageants par les méthodes classiques : par exemple, résolution des système de plus de 3 équations, calcul de toutes les concentrations des espèces d'un système complexe à partir des constantes de stabilité et détermination des courbes de répartition en fonction du pH etc..

3 - Application des méthodes statistiques, méthode des moindres carrés, test du χ^2 , test de STUDENT-FISCHER (41, 43, 48, 54, 55, 56, 57). Considérons, pour fixer les idées, le calcul des constantes de stabilité β_n des chélates successifs ML_n ; on peut en principe le mécaniser de la manière suivante :

a) à partir des données expérimentales, on calculera les courbes de formation $\bar{n} = f(\log [L])$. N'étant pas limité par la durée du calcul, on pourra faire intervenir un très grand nombre de points figuratifs, et plusieurs rapports de concentrations totales des réactifs utilisés. Ceci permettra de tracer une courbe moyenne de formation que l'on pourra exploiter par les méthodes classiques,

b) On pourra également appliquer la méthode des moindres carrés qui conduit aux meilleures valeurs de β_n vérifiant l'équation (I-17) ainsi que leur erreur standard.

Rappelons que la méthode des moindres carrés repose sur l'équation de probabilité normale (courbe de Gauss) : d'après celle-ci, la valeur la plus probable d'une quantité mesurée est celle pour laquelle la somme des carrés des erreurs est minimum. La méthode s'applique seulement aux équations linéaires (cas des complexes successifs mononucléaires) ou susceptibles d'être transformées en équations linéaires.

REMARQUE IMPORTANTE.

L'emploi des calculatrices électroniques facilite ou rend praticables les calculs mais ne demeure qu'une aide précieuse dans le traitement mathématique de l'information. En aucun cas cette mécanisation ne saurait corriger l'insuffisance du nombre de déterminations expérimentales, la précision des mesures, le soin dans la purification des produits etc... La sécurité des résultats définitifs demeurera toujours assurée par utilisation de méthodes expérimentales indépendantes.

CHAPITRE II . .

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES
CHELATES SIMPLES DU CUIVRE
ET DU NICKEL.

Nous avons insisté, dans le chapitre précédent, sur l'importance qu'il faut attacher, lorsqu'on détermine les constantes de stabilité des complexes à la parfaite définition du milieu. Si nous désirions par conséquent asseoir une étude des chélates mixtes sur des bases solides, nous devions au départ connaître avec certitude, toutes les données concernant les agents de chélation et la stabilité des chélates simples. La littérature fournissait déjà la plus grande partie de ces données. Pour conférer cependant à notre travail le maximum d'homogénéité, il nous a paru indispensable de reprendre toutes les déterminations antérieures sur les systèmes simples, dans les conditions de force ionique et de température que nous avons décidé d'adopter, de façon à ne laisser subsister aucune incertitude sur les valeurs utilisées dans les chapitres suivants.

Nous rassemblerons donc dans les prochains paragraphes, les précisions concernant les techniques expérimentales utilisées, les données sur les agents de chélation et finalement la détermination des constantes de stabilité des chélates simples du cuivre et du nickel. En comparant toutes les fois que ce sera possible nos propres résultats avec ceux de la littérature, nous pourrions vérifier que nos chiffres confirment généralement très bien les meilleures valeurs publiées.

II. 1. - Techniques expérimentales - Réactifs utilisés.

Comme nous l'avons précédemment indiqué, nos déterminations reposent essentiellement sur des mesures potentiométriques : pH et potentiel d'électrode de cuivre. Renvoyant aux ouvrages spécialisés (64)(95)(22) qui nous ont été très utiles, nous n'insisterons ici que sur les modalités particulières de nos conditions opératoires.

II. 1.1. - Mesure de pH.

Toutes nos mesures furent effectuées en présence du sel neutre NaClO_4 de façon à maintenir aussi constants que possible les coefficients d'activité et les potentiels de jonction liquide dans toute l'échelle de pH considérée (2 à 10).

Notre chaîne de mesure de pH conforme au schéma :

(+) Electrode en verre / Solution titrée contenant NaClO_4 à concentration constante / NaCl saturé / $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ (-) (II-1)

était placée dans une cellule thermostatée à 25°C. Elle était hermétiquement fermée par un couvercle muni de rodages permettant de fixer les électrodes, l'arrivée d'azote ou de réactifs. L'électrode en verre était soit une électrode U X Metrohm, soit une électrode en verre Corning 015. L'électrode de référence était une électrode au calomel, la jonction liquide étant assurée par un pont au chlorure de sodium saturé remplaçant le KCl habituel, pour éviter l'obturation du poreux par la cristallisation du perchlorate de potassium peu soluble. Grâce aux compensateurs METROHM (type E 322 ou mieux E 328) que nous avons utilisés, nous mesurions les forces e. m. à 0,2 mV près.

L'étalonnage de la chaîne de mesure (II-1) était effectué à l'aide des solutions étalons de BATES (12), à 25°C, les valeurs du pH adoptées par le National Bureau of Standards Buffers étant :

biphthalate de potassium	0,05 M	pH = 4,005
phosphates KH_2PO_4	0,025 M et Na_2HPO_4	0,025 M pH = 6,86
	0,05 M	pH = 9,196
borax	0,01 M	pH = 9,180.

Les électrodes placées dans une solution étalon de biphthalate de potassium, le compensateur était réglé de façon à indiquer la valeur 4,005. On substituait alors le borax au tampon précédent ; si la valeur indiquée n'était pas celle attendue, on cherchait la position du compensateur de température conduisant à la bonne valeur. Il convenait de répéter les mêmes opérations plusieurs fois de suite pour s'assurer que l'on avait bien le potentiel d'équilibre. La différence de potentiel mesurée conduisait alors à des valeurs de la pente théorique de 58,3 à 59,1 mV/pH et nous avons considéré comme hors d'usage les électrodes en verre fournissant des valeurs inférieures. Enfin, la solution étalon : pH = 6,86 servait de vérification.

Ce premier étalonnage avait pour but de vérifier la linéarité de réponse des électrodes utilisées. Pour connaître la concentration $[H^+]$ dont nous avons besoin, nous avons établi la correspondance, pour une force ionique donnée, entre le pH lu sur le compensateur et la concentration connue (pH₀) d'acide perchlorique ou de soude titrée (*). On opérerait soit en ajoutant $HClO_4$ ou $NaOH$ xM dans $NaClO_4$ xM ou en titrant par de la soude concentrée une solution ClO_4^- xM + H^+ yM + Na^+ (x - y) M. En milieu acide, l'électrode en verre CORNING 015 indique une correspondance linéaire de pH 2 à 3. Lorsque le pH diminue, la différence $\Delta pH = pH - pH_0$, constante jusque là, augmente de quelques centièmes d'unité pH jusqu'à pH 1 (0,04 pH). Par contre, ΔpH reste constant de pH 1,5 à 12 avec l'électrode UX Metrohm dont la correction alcaline est encore nulle en dessous de pH 12. Cette correction dépend d'une part de la force ionique et d'autre part de la nature de l'électrode en verre et de la matière poreuse qui assure la jonction liquide avec l'électrode de référence. Pour une force ionique donnée, les mesures sont reproductibles et diffèrent peu (quelques centièmes de pH) d'un couple d'électrode à un autre.

En étudiant la variation ΔpH en fonction de $\sqrt{\mu}$, nous avons

(*) Note : Pour le calcul de $[OH^-]$, nous nous sommes servi de la variation du produit ionique de l'eau dans des solutions de $NaClO_4$ à 25°C, établie par NÄSÄNEN et PAAKOLA (104) :

$$pK_w = 13,996 - \frac{1,018 \sqrt{\mu}}{1 + 1,09 \sqrt{\mu}} + 0,261 \mu \quad (II-2)$$

trouvé qu'elle obéissait à la relation linéaire :

$$\Delta \text{pH} = 0,47 \sqrt{\mu} - 0,17 \quad (\text{II-3}) \quad (\text{Tableau II-1 et figure II-1}).$$

TABLEAU II - 1.

Correction ΔpH avec la force ionique.

$\sqrt{\mu}$	0,40	0,60	0,80	1,00	1,41
ΔpH	0,03	0,11	0,22	0,295	0,495

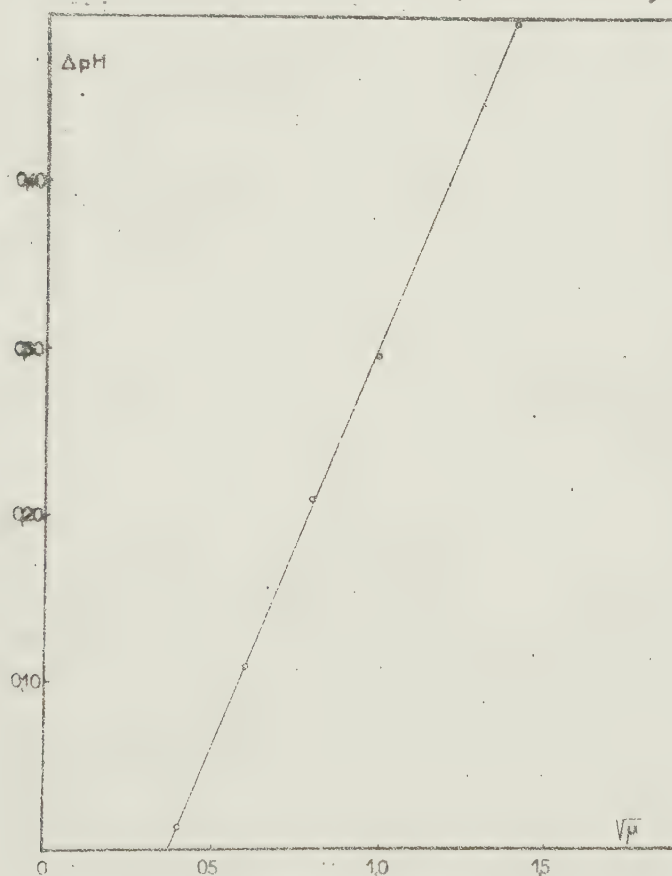
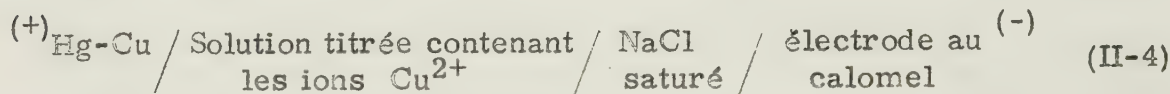


Figure II - 1.

Dans l'exécution des mesures proprement dites, chaque courbe de neutralisation était toujours déterminée deux fois de suite, en réétalonnant les électrodes après chaque essai au moyen des solutions étalons de BATES.

I. 1.2. - Mesure de pCu.

Comme l'avait déjà montré BJERRUM (15) il est possible de réaliser une électrode réversible dont le potentiel mesure la concentration des ions Cu^{2+} et d'étudier la variation de ce potentiel par rapport à une électrode de référence. Il suffit d'utiliser une chaîne de mesure conforme au schéma :



Dans le dispositif que nous avons employé, l'électrode réversible était constituée par un amalgame de cuivre à deux phases, disposé en nappe au fond de la cellule de mesure thermostatée à 25°C. Il était préparé par électrolyse au moyen d'une anode soluble de cuivre électrolytique fournissant un amalgame à 2 % de cuivre environ. COHEN et coll. (32) ont montré qu'entre 1 et 16 % la concentration du cuivre dans l'amalgame n'intervient pas dans le potentiel de l'électrode réversible. On conservait cet amalgame sous une solution de nitrate cuivrique acide (10^{-2} N) car il est très facilement oxydé à l'air.

II. 1.3. - Réactifs.

Sels métalliques.

Les cations cuivre et nickel furent toujours introduits dans les solutions sous forme de perchlorates puisqu'on opérait en présence de l'électrolyte support NaClO_4 . Nous avons préparé ces perchlorates en dissolvant les oxydes dans l'acide perchlorique concentré et en purifiant les cristaux obtenus par trois recristallisations. On s'assurait en outre, par titration potentiométrique, que leurs solutions étaient exemptes d'acidité libre. Ces dernières étaient dosées par complexométrie (E D T A) en milieu ammoniacal en présence de murexide. Les solutions de perchlorate de sodium étaient obtenues en neutralisant exactement par la soude, au pH-mètre, des solutions d'acide perchlorique.

Agents chélatants.

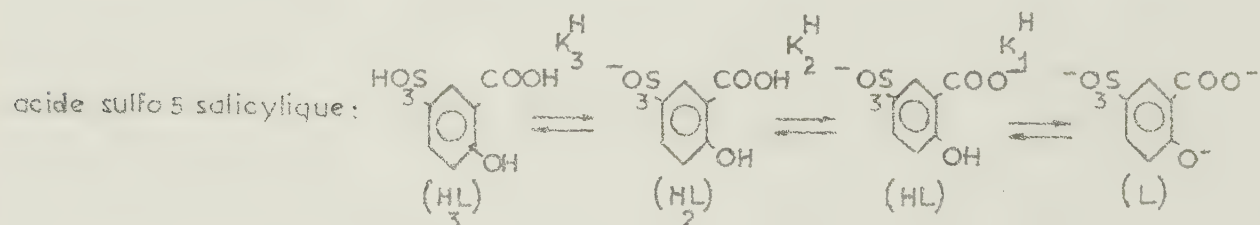
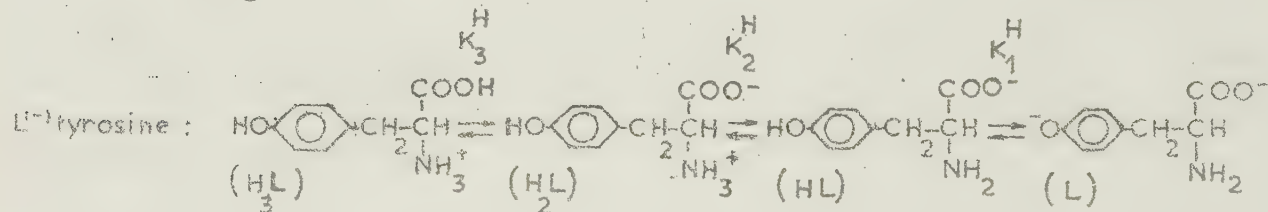
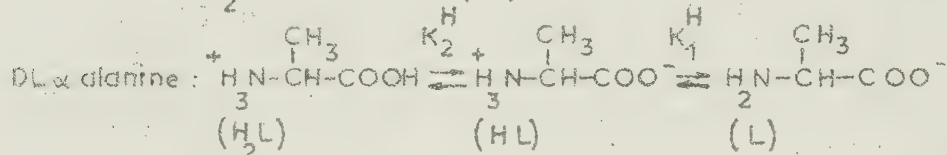
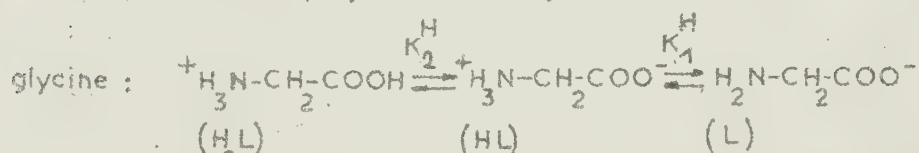
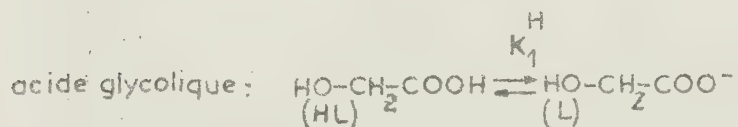
Pour préparer les solutions titrées de glycine, alanine, tyrosine, on a pesé les quantités convenables de produits MERCK séchés. Pour l'acide sulfo 5 salicylique, on a utilisé le produit PROLABO R.P. et titré potentiométriquement les solutions. Quant à l'acide glycolique, nous

sommes parti soit d'un produit commercial (fourni par TOUZART et MATIGNON), soit de celui que nous avons préparé par hydrolyse de l'acide monochloracétique selon WITZEMAN (145). Nous en rappellerons brièvement les opérations :

On prépare une solution de 50 g d'acide monochloracétique dans 500 ml qui est placée dans un ballon de trois litres muni d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif permettant l'agitation. On ajoute lentement 120 g de carbonate de baryum (pesé exactement). Le mélange est chauffé sous reflux au bain-marie jusqu'à la fin du dégagement de l'anhydride carbonique (environ trente heures). Le carbonate de baryum en excès est filtré. La solution chaude est traitée par une quantité connue d'acide sulfurique : 95 % de la quantité calculée nécessaire pour la précipitation complète du sulfate de baryum. Après digestion à chaud, on filtre. Le précipité est lavé plusieurs fois car il retient une partie de l'acide glycolique. Le filtrat et les eaux de lavage sont traités par la quantité juste suffisante pour achever la précipitation du sulfate de baryum. On filtre à nouveau et concentre sous vide. On aboutit à un liquide sirupeux, jaune, d'où l'acide glycolique cristallise après ensemencement. Les cristaux recueillis sont essorés et recristallisés dans l'acétone. Le rendement de la préparation est de 30 à 32 %, valeur inférieure à celle (41 %) indiquée par l'auteur. Les opérations de recristallisation non décrites par celui-ci expliquent sans doute pour une part importante cette différence.

II. 2. - Constantes d'ionisation des agents de chélation.

Les cinq coordonnats que nous avons mis en œuvre donnent lieu aux équilibres d'ionisation suivants :



Les constantes d'ionisation sont donc définies par les équations générales :

$$K_1^{\text{H}} = \frac{[\text{L}] \cdot [\text{H}]}{[\text{HL}]} \quad (\text{II. 5})$$

$$K_2^{\text{H}} = \frac{[\text{HL}] \cdot [\text{H}]}{[\text{H}_2\text{L}]} \quad (\text{II. 6})$$

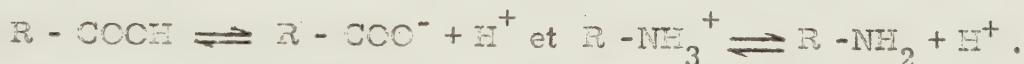
$$K_3^{\text{H}} = \frac{[\text{H}_2\text{L}] \cdot [\text{H}]}{[\text{H}_3\text{L}]} \quad (\text{II. 7})$$

Bien que certains des réactifs ci-dessus présentent des bandes d'absorption susceptibles d'être utilisées (88, 112, 99, 75), nous n'avons fait appel qu'à des mesures potentiométriques précises pour reprendre toutes ces déterminations en milieu HClO_4 et à 25°C. Les résultats exposés ci-après ont été obtenus en exploitant nos données suivant les procédés rappelés dans le chapitre précédent (I-3.3.).

II. 2.1. - Constantes d'ionisation à force ionique constante (HClO_4 1M).

II. 2.1.1. - Glycine et DL α alanine.

Les solutions d'acide aminé acidifiées par une quantité connue d'acide perchlorique sont titrées par la soude. Les courbes de neutralisation A et B (fig. II - 2) présentent deux zones tampons, l'une de pH 1,5 à 3, l'autre de pH 9,0 à 10,0 qui correspondent aux deux équilibres :



Elles sont reliées par un saut important de pH à la fin de neutralisation de l'acide perchlorique ajouté. La fin de neutralisation de la fonction basique est marquée par un saut de pH peu net. Le calcul des constantes K_1^{H} et K_2^{H} de ces deux équilibres est effectué dans chacune des zones tampons au voisinage des points de demi-neutralisation à l'aide des relations :

$$\text{pK}_2^{\text{H}} = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{L}]_t}{\text{A} - \text{B} - [\text{H}]} - 1 \right) \quad (\text{II-8})$$

$$\text{pK}_1^{\text{H}} = \text{pH} + \log \left(\frac{[\text{L}]_t}{\text{B} - \text{A} - [\text{OH}]} - 1 \right) \quad (\text{II-9})$$

où les symboles ont la même signification que dans le premier chapitre. La valeur calculée reste pratiquement constante pour un grand nombre de points. La moyenne des meilleurs résultats a donné les valeurs suivantes :

glycine :	$\text{pK}_1^{\text{H}} = \underline{2,47}$	$\text{pK}_2^{\text{H}} = \underline{9,76}$
DL α -alanine	$\text{pK}_1^{\text{H}} = \underline{2,45}$	$\text{pK}_2^{\text{H}} = \underline{9,90}$

II. 2.1.2. - L⁽⁻⁾ tyrosine.

Les conditions opératoires restent les mêmes que celles du paragraphe précédent. D'ailleurs, en raison de la faible solubilité de la L⁽⁻⁾ tyrosine au voisinage du point isoélectrique, il est plus pratique de neutraliser par la soude titrée les solutions acides de tyrosine. La courbe de neutralisation C (fig. II - 2) est modifiée par rapport à celles de la glycine ou de l' α -alanine par la neutralisation du groupement phénolique qui a lieu en même temps que celle de la fonction amine. La zone tampon $9 < \text{pH} < 10,5$ est due aux équilibres (II-10) et (II-11) et le point d'équivalence de fin de neutralisation est encore moins marqué que dans le cas précédent.

La constante d'ionisation K_3^H est déterminée comme celle d'un acide faible et par conséquent comme la constante K_2^H du paragraphe précédent. La valeur moyenne obtenue est :

$$\text{p}K_3^H = 2,49 (5) \quad \text{dans NaClO}_4 \text{ M. } 25^\circ\text{C.}$$

Les constantes K_1^H et K_2^H régissent les équilibres :



L'ionisation du groupement phénolique est facilitée par la présence du reste acide α aminé. Aussi les équilibres précédents sont-ils presque superposés. La relation (II-9) n'est plus applicable. On peut cependant calculer le nombre moyen de protons $\bar{p}$, fixé par molécule de L⁽⁻⁾ tyrosine au dessus du point isoélectrique.

$$\bar{p} = \frac{2 [\text{Ty}]_t - B + A + [\text{OH}]}{[\text{Ty}]_t} \quad (\text{II-12})$$

La courbe de formation $\bar{p} = f(-\log [H])$ peut être exploitée par les méthodes de BJERRUM ou de ROSSOTTI et ROSSOTTI déjà décrites (I. 3.1.1. et I. 3.1.2.) Le tableau II-2 rassemble les valeurs nécessaires pour tracer la courbe de formation de la figure II-3. Les résultats de la détermination des constantes figurent dans le tableau II-3.

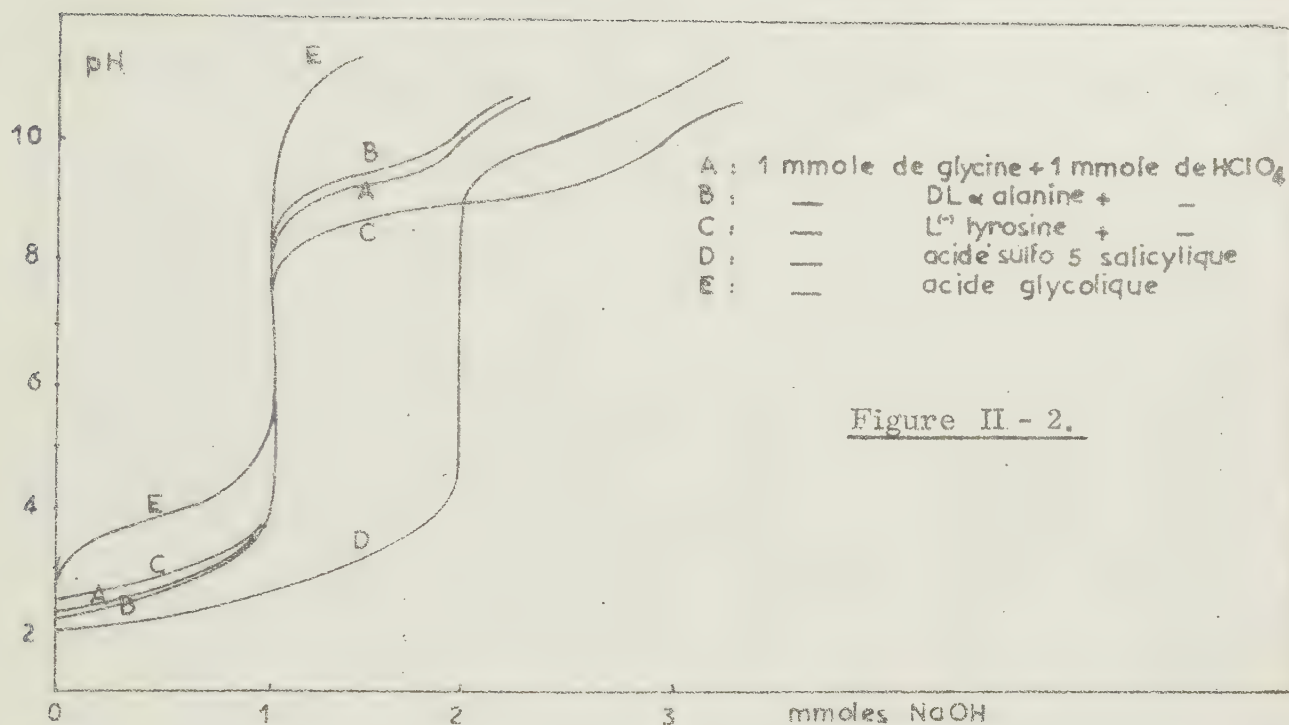


Figure II - 2.

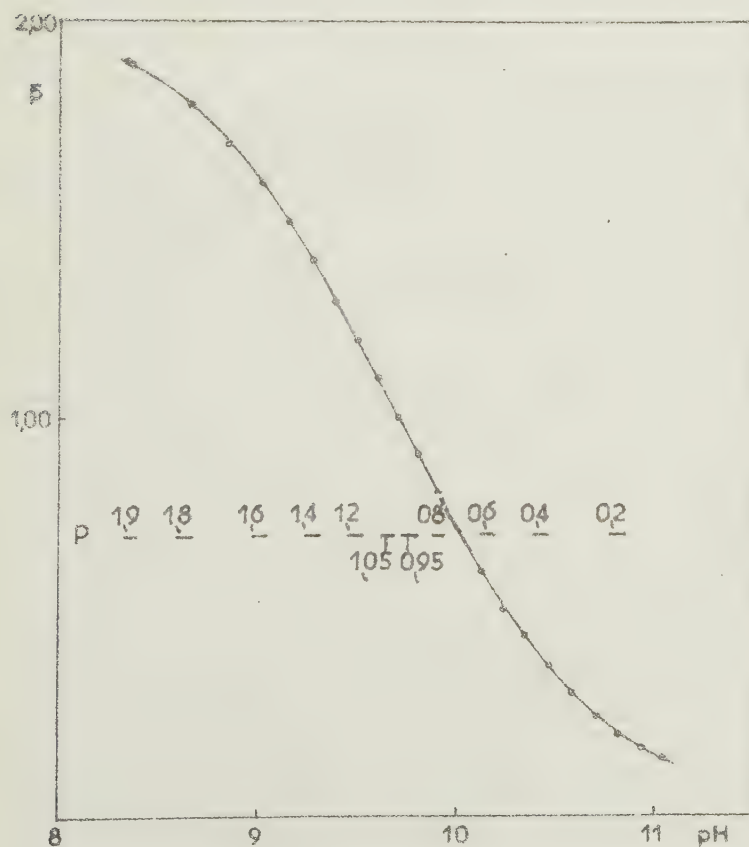


Figure II - 3.

Courbe de formation du
système $\text{L}^{(-)}$ tyrosine - H^+
dans NaClO_4 M - 25°C .

TABLEAU II - 2 .

Détermination de la fonction $\bar{p} = f(\text{pH})$ dans le système: $\text{L}^{(-)}$ tyrosine-H.

$$[\text{Ty}]_t = 4,98.10^{-3} \text{ m/l.}$$

pH	B. 10^2	$\bar{p}$	pH	B. 10^2	$\bar{p}$
8,375	1,043	1,89	9,90	1,581	0,81
8,66	1,092	1,79	10,005	1,630	0,715
8,845	1,141	1,69	10,12	1,678	0,625
9,015	1,190	1,59	10,23	1,727	0,535
9,15	1,239	1,49	10,34	1,755	0,455
9,275	1,288	1,395	10,46	1,824	0,375
9,38	1,337	1,29	10,58	1,872	0,310
9,495	1,386	1,195	10,70	1,920	0,25
9,60	1,435	1,10	10,82	1,969	0,205
9,70	1,484	1,00	10,93	2,017	0,170
9,805	1,532	0,905	11,03	2,065	0,145

TABLEAU II - 3.

Constantes d'ionisation de la $\text{L}^{(-)}$ tyrosine dans NaClO_4 M. 25°C

Nos valeurs			Valeurs de		
pK_3^{H} 2,49	Méthodes d'exploitation des données.		(A) ALBERT (4)		
		pK_2^{H}	pK_1^{H}	pK_2^{H}	pK_1^{H}
	$\bar{p} = 0,5$ et 1,5 :	9,15	10,27	9,19	10,43
	ROSSOTTI et ROSSOTTI :	9,26	10,16		
	BJERRUM :	9,24	10,16		
				$\mu = 0,01$	

II. 2.1.3. - Acide sulfo 5 salicylique.

La molécule d'acide sulfo 5 salicylique possède trois groupements ionisables. Le groupement sulfonique, qui confère à la molécule son caractère hydrophile, se comporte comme un acide fort. Les relations (II-8) et (II-9) conviennent dès lors au calcul de K_2^H et de K_1^H et nous négligerons K_3^H .

En effet, si nous avons admis que le groupement sulfonique n'est pas complètement ionisé (comme c'est le cas de la sulfo 5 hydroxy 8-quinoléine ou $pK_3^H \approx 2$ (86)), on aurait pu opérer comme pour la $L^{(-)}$ tyrosine en calculant $\bar{p}$, à l'aide d'une relation analogue à (II-12). Les données du tableau (II-4) indiquant la variation $\bar{p} = f(-\log [H])$ de la figure II-4. L'allure générale de cette courbe montre qu'on ne peut atteindre $\bar{p} = 2$ que pour de très bas pH.

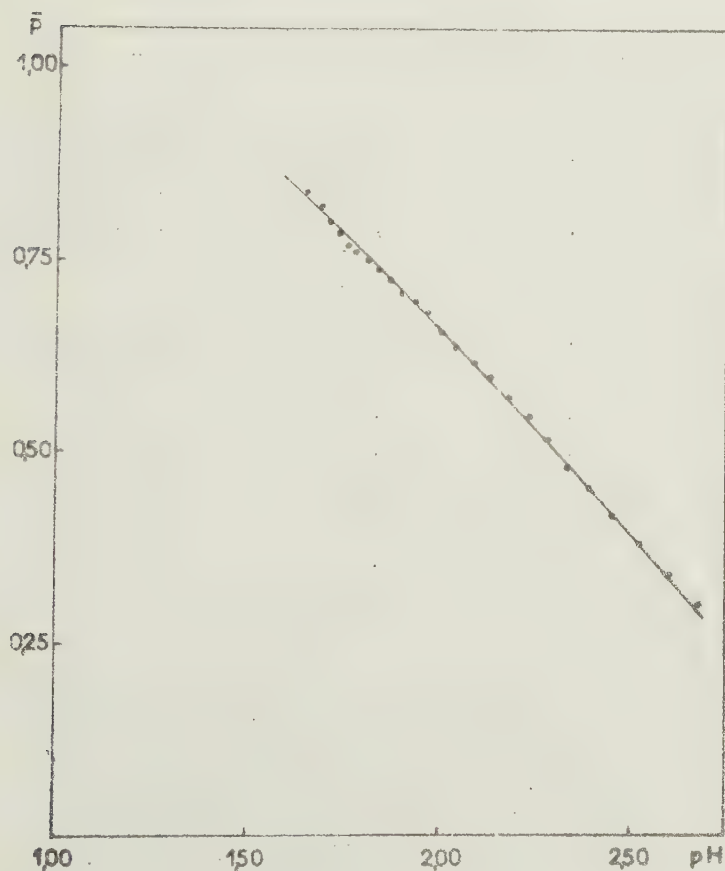


Figure II - 4.

Courbe de formation du système acide sulfo 5 salicylique - H^+ dans $NaClO_4$ M à $25^\circ C$.

En outre, à pH 1,70 où $\bar{p} = 0,8$, une partie importante de la forme H_2L est déjà dissociée. La valeur pour $\bar{p} = 0,5$ donne une bonne valeur de K_2^H . Nous avons trouvé $pK_2^H = 2,30$. Le calcul de cette même constante à l'aide de (II-8) ou l'espèce H_3L est négligée, nous a conduit au même résultat. En conclusion, on peut très logiquement poser $K_3^H = 0$.

La courbe de neutralisation effectuée dans les mêmes conditions que précédemment est représentée par la courbe D de la figure II-2. Le point d'équivalence est décalé par la neutralisation du groupement sulfonique. En milieu alcalin, on n'observe pas de point d'inflexion correspondant à la fin de neutralisation du proton phénolique.

TABLeAU II - 4.

Détermination de la fonction $\bar{p} = f(pH)$ dans le système : acide sulfo 5 salicylique - H^+ . - $[ASS]_t = 1,935 \cdot 10^{-2}$ m/l.

pH	B. 10^2	$\bar{p}$	pH	B. 10^2	$\bar{p}$
1,65	0,000	0,84	2,005	1,579	0,655
1,675	0,123	0,84	2,04	1,698	0,635
1,69	0,244	0,82	2,085	1,818	0,615
1,71	0,368	0,80	2,13	1,937	0,595
1,73	0,490	0,78	2,18	2,055	0,570
1,755	0,612	0,765	2,23	2,175	0,545
1,78	0,734	0,755	2,28	2,293	0,515
1,81	0,855	0,750	2,33	2,412	0,480
1,84	0,976	0,735	2,39	2,530	0,450
1,87	1,097	0,725	2,45	2,648	0,415
1,90	1,218	0,705	2,52	2,765	0,380
1,935	1,338	0,695	2,60	2,883	0,340
1,97	1,458	0,680	2,675	3,00	0,300

La constante d'ionisation K_1^H relative à la salification du groupement phénolique peut être déterminée par spectrophotométrie dans l'ultra-violet (99) (104) ou par potentiométrie (106). La valeur que nous avons obtenue pour cette constante est déduite de mesures de pH à l'électrode en verre corrigé de l'erreur alcaline, puisque nous travaillions de pH 10,5 à pH 11,5. Le tableau II-5 résume nos résultats comparés à ceux de NÄSÄNEN.

TABLEAU II - 5.

Constantes d'ionisation de l'acide sulfo 5 salicylique dans NaClO_4 M 25°C .

	K_3^H	pK_2^H	pK_1^H
NÄSÄNEN (104)	0	2,28	11,47
NÄSÄNEN (106)	0	2,35	11,47
Nos valeurs	0	2,30	11,47

Les valeurs que nous avons retenues pour nos déterminations futures sont :

$$pK_3^H = \underline{0} \quad pK_2^H = \underline{2,30} \quad pK_1^H = \underline{11,47} \quad \text{NaClO}_4 \text{ M} - 25^\circ\text{C}.$$

II. 2.1.4. - Acide glycolique.

L'allure de la courbe de neutralisation E (figure II: 2) d'une solution d'acide glycolique nous permet de considérer celui-ci comme un acide faible. On calcule sa constante d'ionisation K_1^H à l'aide de (II. 8) comme l'ont admis plusieurs auteurs (84)(79)(128), la fonction alcool ne paraît pas être salifiable tout au moins pour $\text{pH} < 12$.

Nos résultats comparés à ceux d'autres auteurs figurent dans le tableau II-6.

TABLEAU II - 6.

Constantes d'ionisation de l'acide glycolique dans NaClO_4 M.

	pK_1^H	t
(S.) FRONAEUS (17)	3,63	20°C
(S.) AHRLAND (2)	3,58	20°C
(J.) LEFEBVRE (79)	3,35	20°C
Notre résultat :	3,62	25°C .

C'est ce dernier chiffre que nous avons adopté pour nos calculs ultérieurs.

II. 2.2. - Constantes d'ionisation de la glycine et de l' α alanine à force ionique variable.

Afin de connaître l'influence de la force ionique sur les constantes de stabilité des chélates simples et mixtes de cuivre, nous avons déterminé ces constantes dans des milieux renfermant des concentrations variables en NaClO_4 . La force ionique de ces milieux, calculée en appliquant l'équation de ⁴ DEBYE-HUCKEL, variait de 0,04 à 2,00. Nous ne pouvions tenter d'extrapolation à force ionique nulle car en dessous de $\mu = 0,04$ la concentration de l'acide aminé apportant une forte contribution à la force ionique devait être si fortement abaissée que les indications de l'électrode de verre perdaient toute précision.

Pour l'étude de cette variation des constantes avec la force ionique, nous nous sommes limité aux deux premiers amino acides : la glycine et l' α alanine. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II-7 et les figures II-5 et II-6.

TABEAU II - 7 .

Constantes d'ionisation de la glycine et de la DL α alanine en milieu perchlorate de sodium.

$\sqrt{\mu}$	glycine : pK_2^{H} pK_1^{H}	DL α alanine : pK_2^{H} pK_1^{H}
0,10	2,42 9,72	2,39 9,83
0,30	2,43 9,64	2,42 9,80
0,60	2,44 9,62	2,42 9,78
0,75	2,44 9,67	2,43 9,80
1,00	2,47 9,76	2,45 9,90
1,41	2,59 10,00	2,60 10,11

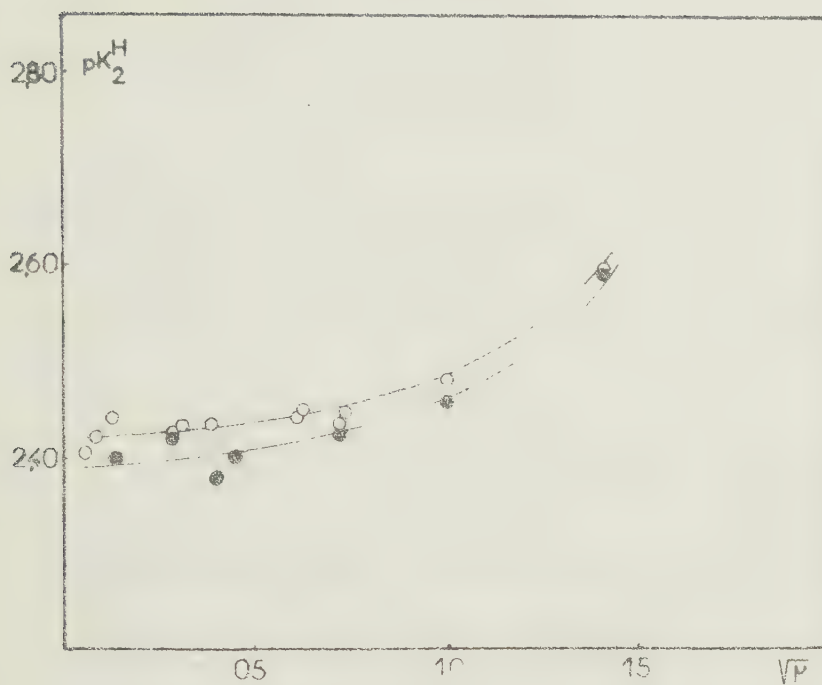


Figure II - 5.

Variation de la constante d'ionisation K_2^H avec la force ionique

● DL α alanine

○ glycine

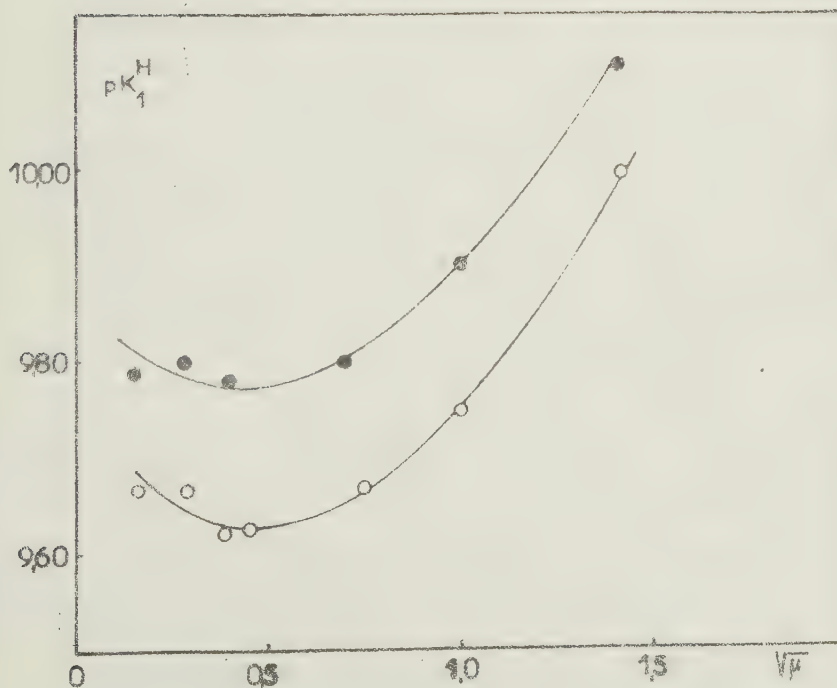


Figure II - 6.

Variation de la constante d'ionisation K_1^H avec la force ionique

● DL α alanine

○ glycine

II. 3. - Constantes de stabilité des chélates cuivriques.

La chélation des ions cuivriques par les divers coordinats a déjà fait l'objet de nombreux travaux qui avaient montré en particulier que le cuivre conserve sa tétracoordinence pour tous ces complexes.

Comme CALVIN et WILSON (26), nous avons neutralisé par de la soude des solutions contenant le cation, la substance chélatante, parfois de l'acide perchlorique et le sel neutre. Ainsi le pH varie dans un vaste domaine et permet une également grande variation de concentration de la forme chélatante.

II. 3.1. - Constantes de stabilité en milieu NaClO_4 M - 25°C.

II. 3.1.1. - Systèmes cuivre-glycine et cuivre-DL α alanine.

Si les chélates Cu gly_2 , cristallisés avec une ou deux molécules d'eau et Cu al_2 monohydraté largement étudiés (112, 21, 35, 61, 87, 113, 7, 56, 34, 65, 240) peuvent être facilement isolés, seul le chélate intermédiaire $\text{Cu gly Cl, H}_2\text{O}$ a été signalé (41). KEEFER a montré l'existence de l'espèce peu stable Cu gly_3^- , pour un très large excès de glycine (300 : 1). En milieu acide ($\text{pH} < 2$), on a également mentionné (35) (61) la formation de chélates sans libération de proton avec quelques acides aminés, dont la DL α alanine. Nous avons observé, comme nous le montrons plus loin, le même phénomène avec la glycine et la tyrosine. Cependant, les espèces formées de formule Cu Hgly^{2+} , Cu (Hgly)_2^{2+} et Cu (Hgly)gly^+ , se dissocient facilement et la fraction de cuivre complexé de cette façon est négligeable en raison de l'importante stabilité des chélates Cu gly^+ et Cu gly_2 dans nos conditions opératoires. Aussi, dans ce qui suit, nous admettrons que la chélation se produit selon les seuls équilibres (I) et (II) :



Pour les deux systèmes étudiés, les rapports des concentrations totales $[\text{M}]_t : [\text{L}]_t$ étaient 1 : 1 1 : 2 1 : 10 où $[\text{M}]_t = 10^{-2}$ m/l. Les solutions sont acidifiées par HClO_4 ($2,05 \cdot 10^{-2}$ m/l.). Les courbes de neutralisation (fig. II-7) montrent (courbe 2) pour le rapport 1 : 1 un déplacement du point d'équivalence correspondant à la neutralisation d'un H par Cu. Après ce point, l'hydroxyde précipite et la courbe présente une

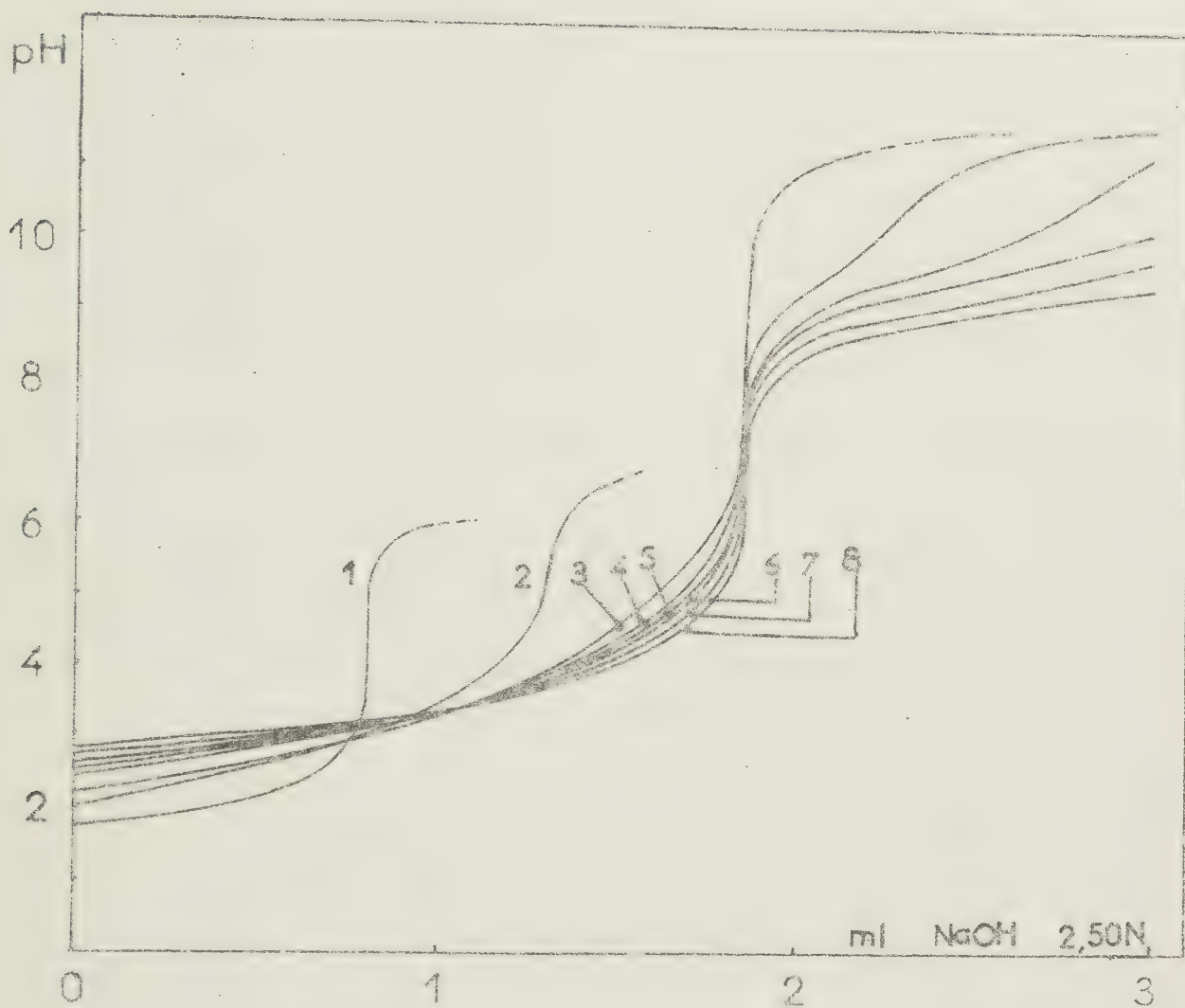


Figure II-7.

Courbes de neutralisation du système cuivre - glycine;

Courbe N°	1	2	3	4	5	6	7	8
$[\text{gly}]_t / [\text{Cu}]_t$	0:1	1:1	2:1	4:1	10:1	20:1	50:1	80:1
$[\text{Cu}]_t = 10^{-2} \text{ m/l.}$								
$[\text{HClO}_4]_t = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ m/l.}$								
$V = 100 \text{ ml.}$								

zone tampon. La courbe 1 représente la neutralisation d'une solution identique à la précédente mais ne contenant pas d'agent coordinant. Le point d'équivalence observé correspond à la neutralisation de l'acidité libre. Pour les rapports 1:2 et 1:10 (courbes 3 et 5), le point d'équivalence est déplacé par rapport à la courbe de neutralisation 1 de deux H par cuivre. Pour ces deux rapports comme pour ceux encore plus riches en acide aminé (courbe 8 . 1:80) le point d'équivalence est le même, ce qui indique la fixation de deux seules molécules chélatantes par cuivre. Ceci indique en première approximation qu'entre pH 2 et 7, il n'existe que les deux chélates simples Cu L^+ et Cu L_2 . De la mesure du pH et de la quantité de base ajoutée, on peut calculer la concentration en coordinat libre $[\text{L}]$ déduit de (II-11) et le nombre moyen de formation $\bar{n}$.

Au cours de la neutralisation, le nombre de protons neutralisables est représenté par l'égalité :

$$[\text{H}]_t - B = 2[\text{H}_2\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}] - [\text{OH}] \quad (\text{II. 11})$$

dans le cas d'un aminoacide : $[\text{H}]_t = [\text{HClO}_4]_t + [\text{L}]_t$.

S'il s'agit de l'acide sulfo 5 salicylique $[\text{H}]_t = [\text{HClO}_4]_t + 3[\text{L}]_t$

$$\text{Ainsi : } [\text{L}] = \frac{[\text{H}]_t - (B + [\text{H}] - [\text{OH}])}{2\left(K_1^H \cdot K_2^H\right)^{-1} [\text{H}]^2 + \left(K_1^H\right)^{-1} [\text{H}]} \quad (\text{II. 12})$$

$$\bar{n} = \frac{[\text{L}]_t - [\text{L}] \cdot \left[1 + \left(K_1^H\right)^{-1} [\text{H}] + \left(K_1^H K_2^H\right)^{-1} [\text{H}]^2 \right]}{[\text{M}]_t}$$

Nous n'avons fait figurer dans les tableaux II-8 et II-9 que les résultats ($\bar{n}$, $-\log [\text{L}]$) de ces calculs qui permettent le tracé des courbes de formation. Pour les deux systèmes, les valeurs de $\bar{n}$ figurant la composition 1:1 varient de 0 à environ 1. Jusqu'à cette valeur, la courbe représentative croît régulièrement. Au delà de 1, l'hydrolyse commence et fausse les calculs car les équations admises ne sont plus vérifiées. La courbe de composition 1:2 est confondue avec la précédente mais tend vers $\bar{n} = 2$ avec une bonne précision, la courbe dans son ensemble étant régulière et symétrique. Quant à la composition 1:10, si la partie de la courbe de formation obtenue est parfaitement confondue avec celle de la composition 1:2 pour $\bar{n} > 0,8-0,9$, elle s'écarte de plus en plus des courbes 1:1 et 1:2 quand $\bar{n}$ diminue. L'existence de ce phénomène, d'autant plus important que le rapport $[\text{M}]_t : [\text{L}]_t$ est plus petit, peut s'expliquer par l'existence des complexes formés à partir de l'ion dipolaire. L'ensemble de ces courbes est représenté sur les figures II-3 a. et II-8 b.

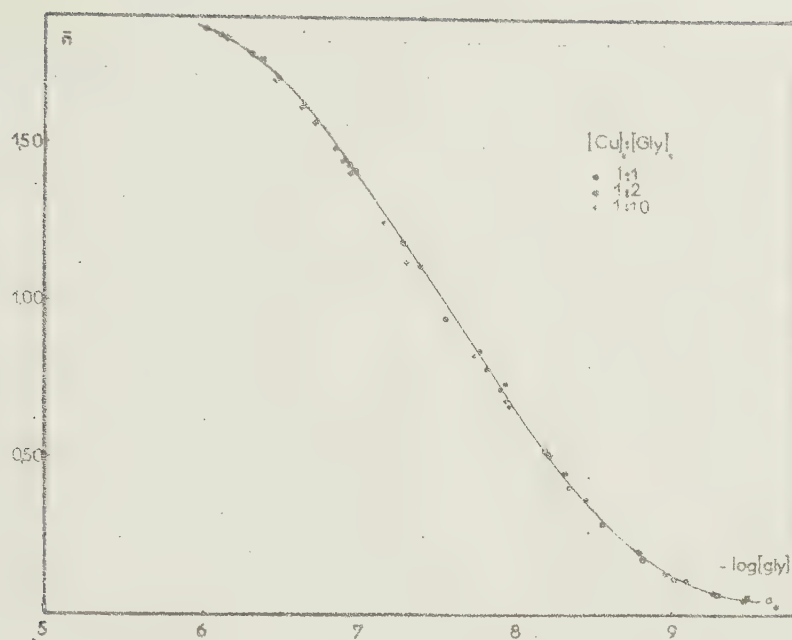


Figure II - 8 a

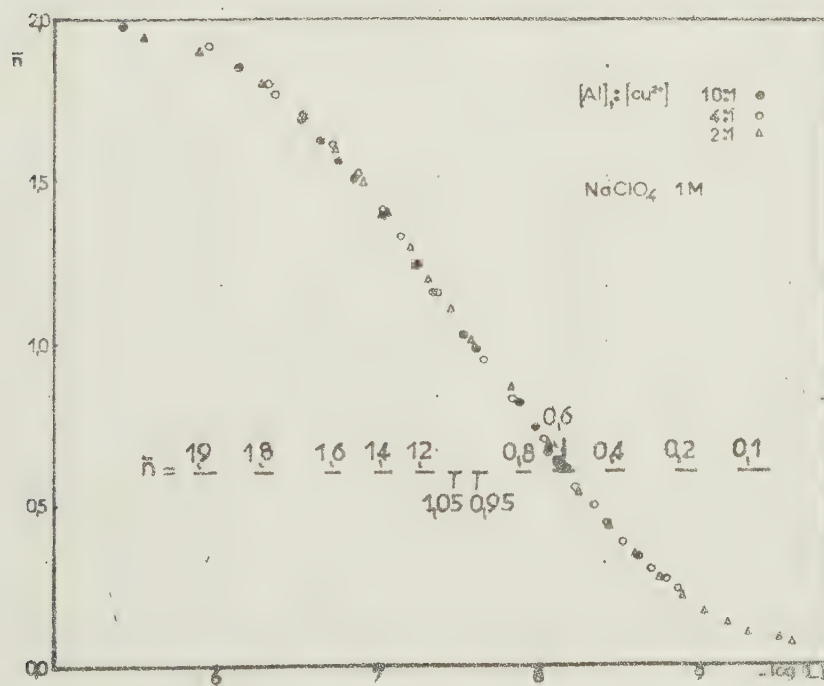


Figure II - 8 b

TABLEAU II - 8.

Calcul de la courbe de formation du système cuivre - glycine
 NaClO_4 M - 25°C

Rapport 1 : 1		Rapport 1 : 2		Rapport 1 : 10	
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,02	10,535	0,03	9,835	0,60	8,02
0,015	10,415	0,055	9,62	0,655	7,96
0,02	10,25	0,070	9,485	0,635	7,94
0,005	10,03	0,070	9,285	0,815	7,72
0,015	9,81	0,12	9,01	0,985	7,48
0,015	9,625	0,13	8,955	1,00	7,45
0,035	9,42	0,18	8,80	1,085	7,33
0,065	9,225	0,29	8,545	1,12	7,30
0,10	9,055	0,41	8,34	1,25	7,15
0,185	8,745	0,525	8,185	1,405	6,95
0,25	8,61	0,720	7,90	1,415	6,92
0,35	8,40	0,845	7,77	1,48	6,815
0,435	8,275	1,115	7,365	1,565	6,69
0,495	8,155	1,185	7,26	1,615	6,61
0,720	7,875	1,41	6,965	1,70	6,46
0,755	7,755	1,43	6,93	1,785	6,31
0,92	7,465	1,76	6,38	1,835	6,15
1,11	7,33	1,835	6,11	1,86	6,02

TABLEAU II - 9

Calcul de la courbe de formation du système cuivre-DL- α -alanine
 NaClO_4 M - 25°C.

Rapport 1 : 2		Rapport 1 : 4		Rapport 1 : 10	
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,17	9,12	0,03	9,94	0,61	8,15
0,18	9,025	0,05	9,705	0,65	8,055
0,22	8,95	0,07	9,585	0,70	8,02
0,24	8,86	0,095	9,30	0,73	7,965
0,27	8,78	0,155	9,035	0,76	7,915
0,30	8,69	0,21	8,90	0,80	7,86
0,34	8,61	0,26	8,75	0,885	7,74
0,385	8,51	0,34	8,60	0,92	7,67
0,445	8,42	0,43	8,43	0,98	7,595
0,50	8,33	0,54	8,25	1,02	7,515
0,56	8,22	0,68	8,06	1,08	7,425
0,64	8,11	0,87	7,835	1,15	7,325
0,83	7,83	1,015	7,59	1,23	7,225
0,95	7,65	1,11	7,46	1,33	7,09
1,16	7,365	1,205	7,32	1,38	7,015
1,25	7,25	1,305	7,20	1,43	6,94
1,335	7,14	1,41	7,06	1,50	6,85
1,425	7,015	1,50	6,91	1,55	6,75
1,52	6,88	1,60	6,74	1,62	6,64
1,615	6,73	1,70	6,55	1,68	6,515
1,71	6,55	1,80	6,305	1,76	6,35
1,805	6,33	1,90	5,90	1,84	6,135
1,925	5,965	1,95	5,56	1,97	5,405

Nous prenons comme courbe moyenne la portion commune aux courbes 1:1 et 1:2 pour $\bar{n} < 1$ et 1:2 et 1:10 pour $\bar{n} > 1$. Les constantes obtenues par la méthode de "curve fitting" de ROSSOTTI et ROSSOTTI et de BJERRUM diffèrent peu d'un système à l'autre. (Tableaux II-10 et II-11).

TABLEAU II - 10.

Calcul des constantes de stabilité du système cuivre - glycine.

Méthode de BJERRUM	Méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI
$\frac{d \bar{n}}{d p [\text{gly}]}_{\bar{n}=1} = - 0,735$	$\log R = 0,70$
$\log k = 7,55$	$\log (\alpha)_0 = 7,60$
$\log \beta_1 = 8,21$	$\log \beta_1 = 8,30$
$\log \beta_2 = 15,10$	$\log \beta_2 = 15,20$

TABLEAU II - 11.

Calcul des constantes de stabilité du système cuivre - DL α alanine

Méthode de BJERRUM	Méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI.
$\frac{d \bar{n}}{d p [\text{al}]}_{\bar{n}=1} = - 0,725$	$\log R = 0,68$
$\log k = 7,57$	$\log (\alpha)_0 = 7,58$
$\log \beta_1 = 8,22$	$\log \beta_1 = 8,26$
$\log \beta_2 = 15,14$	$\log \beta_2 = 15,16$

Ce sont les résultats de la méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI que nous avons adoptées.

II. 3.1.2. - Système cuivre - L⁽⁻⁾ tyrosine.

En dehors des travaux de WAIN (141) et d'ALBERT (4), le système cuivre-L⁽⁻⁾ tyrosine n'a pas été beaucoup étudié. Nous avons opéré ici comme précédemment et conservé le même milieu NaClO₄ M, 25°C. Les courbes de neutralisation ayant les mêmes caractéristiques, nous ne les reproduirons pas. Pour éviter la perturbation des équilibres admis (I) (II) par la dissociation du groupement phénolique, nous limiterons nos déterminations à la zone de pH comprise entre pH 2 et 8. Dans cette zone, nous négligeons la constante K^H de cette fonction et nous considérons l'anion NH₂-CH (CH₂-C₆H₄-CH₂-COO⁻) comme le co-ordinat.

Les courbes de formation (fig. II-9) sont calculées pour les trois rapports 1:1, 1:2,5 et 1:4. Le même phénomène que précédemment se produit ici pour le rapport 1:4 mais il est moins prononcé et $\bar{n}$ tend vers la valeur limite $\bar{n} = 2$ pour les deux rapports 1:2,5 et 1:4.

TABLEAU II - 13.

Calcul des constantes de stabilité du système cuivre-L⁽⁻⁾ tyrosine. NaClO₄ M, 25°C.

Méthode de:BJERRUM	ROSSOTTI et ROSSOTTI.	Résultat d'ALBERT.
$\frac{d \bar{n}}{d p [H Ty]_{\bar{n}=1}} = -0,86$ $\log k = 7,46$ $\log \beta_1 = 7,98$ $\log \beta_2 = 14,92$	$\log R = 0,54$ $\log (\alpha)_0 = 7,46$ $\log \beta_1 = 8,00$ $\log \beta_2 = 14,92$	$\mu = 0,01$ $\log \beta_2 = 15,0$

β_1 et β_2 sont, comme à l'accoutumée, les constantes de stabilité des chélates Cu H Ty et Cu (H Ty)₂.

TABLEAU II - 12.

Courbes de formation calculées du système cuivre-L⁽⁻⁾tyrosine
NaClO₄ M - 25°C.

Rapport 1 : 1		Rapport 1 : 2,5		Rapport 1 : 4	
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,045	9,62	0,165	8,99	0,205	8,96
0,065	9,525	0,20	8,94	0,22	8,895
0,08	9,265	0,23	8,80	0,225	8,83
0,105	9,125	0,275	8,65	0,295	8,77
0,12	9,055	0,300	8,565	0,25	8,645
0,14	8,985	0,345	8,36	0,335	8,60
0,165	8,805	0,385	8,26	0,29	8,46
0,19	8,725	0,44	8,145	0,345	8,36
0,255	8,52	0,515	8,055	0,385	8,395
0,300	8,405	0,60	7,94	0,405	8,27
0,350	8,29	0,695	7,815	0,485	8,17
0,420	8,165	0,81	7,67	0,545	8,02
0,495	8,065	0,93	7,52	0,65	7,88
0,585	7,935	1,065	7,37	0,78	7,73
0,685	7,82	1,215	7,20	0,935	7,535
0,790	7,685	1,37	7,035	1,125	7,325
0,910	7,59	1,525	6,825	1,33	7,095
1,04	7,44	1,695	6,56	1,55	6,82
1,145	7,29	1,855	6,09	1,795	6,355
1,27	7,15	2,00	4,23	2,00	5,16
$[Cu]_t = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$ $[Ty]_t = 5,61 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$		$[Cu]_t = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$ $[Ty]_t = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$		$[Cu]_t = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$ $[Ty]_t = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$	

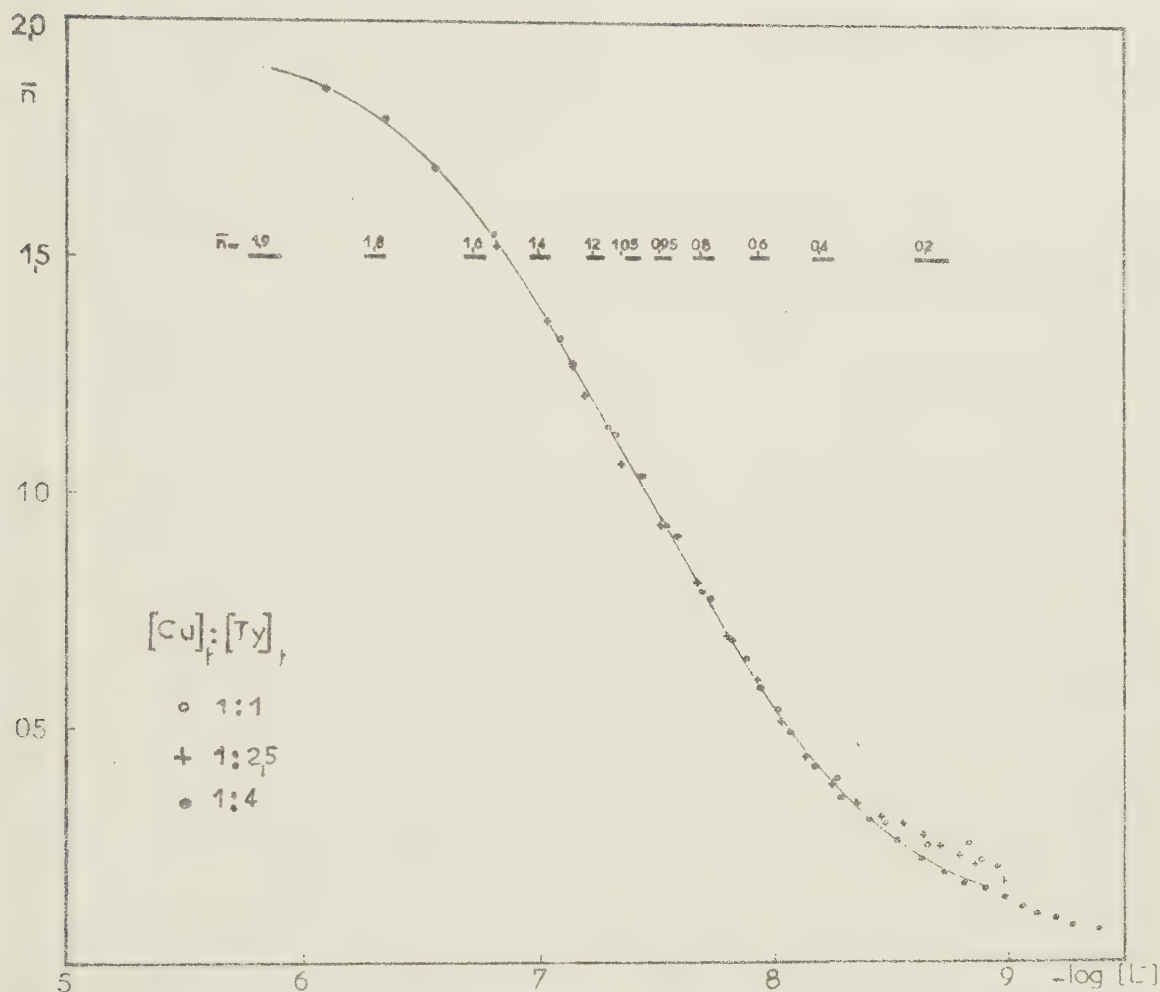


Figure II - 9.

II. 3.1.3. - Système cuivre-acide sulfo 5 salicylique.

De nombreuses publications ont déjà paru sur ce système (99, 104, 106, 100, 33, 68). Les auteurs cités admettent tous l'existence de deux chélates successifs Cu ASS^- et Cu ASS^{4-} . Leurs zones de stabilité sont nettement distinctes (en comparaison des systèmes cuivre-acide aminé) : le premier apparaît entre les pH 3 et 5; le second entre les pH 6 et 10, la chélation s'accompagnant de la libération du proton phénolique. Cependant, les valeurs attribuées aux constantes de stabilité manifestent des divergences sensibles d'un auteur à l'autre. Certaines études effectuées en milieu de chlorure sont perturbées par la présence

probable de chlorocomplexes (100). En outre, la force ionique a une influence notable sur les constantes de stabilité des deux chélates.

Les courbes de neutralisation ont été tracées pour les différents rapports $[M]_t : [L]_t$ 1:8 1:4 1:2,5. Ces données permettent le calcul du nombre moyen $\bar{n}$ de formation en fonction de la concentration de la forme chélatante ASS^{3-} (tableau II-14). La courbe moyenne de formation (figure II-10) présente deux vagues perceptibles.



Figure II - 10.

TABLEAU II - 14.

Calcul de la courbe de formation du système cuivre-acide sulfo-5-salicy-
que dans NaClO_4 M à 25°C .

Rapport 1 : 2,5				Rapport 1 : 4		Rapport 1 : 8	
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,07	9,83	0,995	7,93	0,035	9,95	0,24	9,24
0,145	9,60	1,08	7,75	0,04	9,705	0,54	8,765
0,19	9,48	1,16	7,60	0,15	9,44	0,76	8,315
0,25	9,35	1,23	7,43	0,29	9,11	0,95	7,91
0,305	9,22	1,33	7,30	0,52	8,74	1,245	7,32
0,37	9,08	1,41	7,15	0,75	8,34	1,50	6,98
0,445	8,96	1,495	7,03	0,995	7,845	1,745	6,48
0,52	8,85	1,58	6,89	1,25	7,385	1,995	5,33
0,605	8,715	1,665	6,73	1,505	6,97		
0,675	8,61	1,74	6,54	1,735	6,50		
0,755	8,43	1,83	6,33	1,845	6,10		
0,84	8,25	1,91	6,06	1,99	4,62		
0,925	8,08	2,00	5,13				
$[\text{Cu}]_t = 7,39.10^{-3} \text{ m/l.}$				$[\text{Cu}]_t = 4,93.10^{-3} \text{ m/l.}$		$[\text{Cu}]_t = 2,46.10^{-3} \text{ m/l.}$	
$[\text{ASS}]_t = 1,96.10^{-2} \text{ m/l.}$				$[\text{ASS}]_t = 1,96.10^{-2} \text{ m/l.}$		$[\text{ASS}]_t = 1,96.10^{-2} \text{ m/l.}$	

Dans le tableau suivant (II-15), nous avons comparé les résultats du calcul des deux constantes par les méthodes de BJERRUM et la méthode de "curve fitting". Cette dernière méthode donnant ici les meilleures valeurs (le facteur de répartition est élevé), nous les conserverons pour les déterminations ultérieures. Dans le même tableau (II-15), nos valeurs sont comparées à celles d'autres auteurs.

TABLEAU II - 15 .

Constantes de stabilité du système cuivre-acide sulfo 5 salicylique :
NaClO₄ M , 25°C.

Nos valeurs		Auteurs cités		
Méthode de BJERRUM	Méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI	NÄSÄNEN (106)	NÄSÄNEN (103)	NAIR (100)
$\frac{d \bar{n}}{d p [ASS]_{n=1}} = -0,49$ $\log k = 7,90$ $\log \beta_1 = 8,77$ $\log \beta_2 = 15,80$	$\log R = 0,93$ $\log \alpha_0 = 7,93$ $\log \beta_1 = 8,91$ $\log \beta_2 = 15,86$	$\log \beta_1 = 8,97$ $\log \beta_2 = 16,07$	$\log \beta_1 = 8,66$ $\log \beta_2 = 15,54$ NaClO ₄ M t = 25° C	$\log \beta_1 = 9,35$ $\log \beta_2 = 16,10$ KCl 0,1 M t = 25° C

II. 3.1.4. - Système cuivre-acide glycolique.

Bien que nous soyons amené à reprendre, au prochain chapitre, l'étude de ce système par la méthode de la surface potentiométrique, nous lui avons cependant également appliqué la méthode de CALVIN et WILSON déjà largement utilisée précédemment.

Nous savons depuis le travail de J. LEFEBVRE (79) qu'il existe quatre espèces complexes dans le système cuivre-acide glycolique.

- entre pH 2 et 5, deux chélates mononucléaires CuAG⁺ et CuAG₂
- entre pH 6 et 8, un complexe plus condensé à 1,25 OH par atome de cuivre répondant à la formule (AG)₆Cu₄(OH)₅⁻.
- enfin, entre pH 10 et 12, un complexe à 2 OH/Cu de formule (AG)₃Cu₂(OH)₄³⁻.

La courbe de neutralisation de ce système présente un net point d'équivalence après addition de 1 mole de base pour 1 atome de Cu qui marque une séparation entre le domaine des chélates cuivriques simples et polynucléaires et hydroxylés. Notre étude potentiométrique se limitera à l'étude du domaine de pH inférieur à 5 et il en sera de même dans la suite de notre travail pour éviter toute interférence avec les espèces complexes.

TABLEAU II - 16.

Calcul de la courbe de formation du système cuivre-acide glycolique.

Rapport 3 : 6				Rapport 1 : 6			
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,10	3,36	0,59	2,39	0,25	3,35	0,86	2,06
0,15	3,34	0,67	2,29	0,26	3,28	1,02	1,95
0,19	3,22	0,77	2,19	0,24	3,21	1,13	1,82
0,21	3,14	0,85	2,09	0,28	3,03	1,26	1,74
0,26	3,06	0,94	2,01	0,30	2,91	1,36	1,66
0,26	2,94	1,03	1,95	0,36	2,76	1,42	1,58
0,30	2,86	1,08	1,85	0,44	2,58	1,52	1,52
0,36	2,75	1,17	1,80	0,58	2,38	1,56	1,46
0,42	2,60	1,24	1,73	0,71	2,23	1,56	1,40
0,50	2,49	1,36	1,72				
$[Cu]_t = 3,905 \cdot 10^{-2} \text{ m/l.}$ $[AG]_t = 7,68 \cdot 10^{-2} \text{ m/l.}$				$[Cu]_t = 1,302 \cdot 10^{-2} \text{ m/l.}$ $[AG]_t = 7,68 \cdot 10^{-2} \text{ m/l.}$			

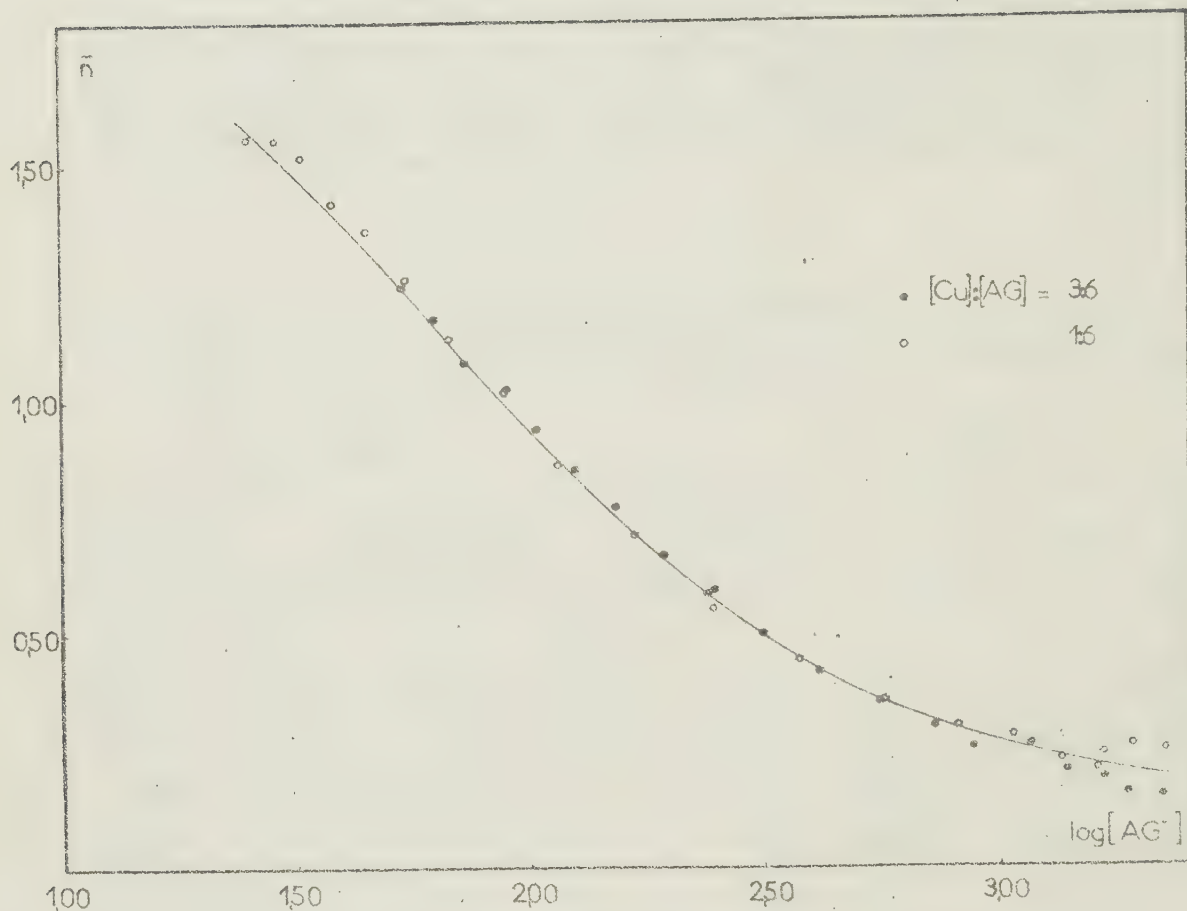


Figure II - 11.

Les courbes de formation ont été calculées pour les deux rapports $[M]_f / [L]_f = 3 : 6$ et $1 : 6$ dans NaClO_4 M à 25°C (Tableau II - 16). L'exploitation de la courbe moyenne (fig. II-11) a été faite par la méthode de la pente de BJERRUM.

La pente mesurée pour $\bar{n} = 1$ de la courbe de formation ($d\bar{n}/dp [\text{AG}] = -1,11$ et la constante moyenne $\log k = 1,93$) conduisent aux valeurs des constantes β_1 et β_2 définies par :

$$\log \beta_1 = 2,27$$

$$\log \beta_2 = 3,86$$

Ces valeurs seront comparées à celles déterminées par la surface potentiométrique et à celles de la littérature dans le tableau III - 8 du chapitre suivant.

II. 3.2. - Systèmes cuivre-glycine et cuivre-alanine à force ionique variable.

En possession des constantes d'ionisation à force ionique variable pour les deux premiers amino-acides (II. 2.2.), nous avons étudié les systèmes cuivre-glycine et cuivre-alanine à diverses forces ioniques en choisissant pour chacune d'elles les trois rapports de concentrations : $[M]_t / [L]_t = 1 : 1, 1 : 2 \text{ et } 1 : 10$.

Le très grand nombre de points expérimentaux qu'il y avait alors lieu d'utiliser pour effectuer les calculs de $\bar{n}$ et tracer toutes les courbes de formation dans les diverses conditions pour chaque système, nous ont conduit à utiliser systématiquement l'ordinateur pour tous ces calculs. Le programme, très simple dans ce cas, est écrit en langage FORTRAN et figure à l'Annexe III.

Les courbes de formation que nous ne reproduisons pas conservent la même allure que celles des figures II - 8 a et II - 8 b. D'une force ionique à l'autre, les courbes moyennes se déduisent l'une de l'autre par translation le long de l'axe : $\log [L]$. Les constantes de stabilité obtenues par la méthode de "curve fitting" de ROSSOTTI et ROSSOTTI diffèrent peu d'un système à l'autre (Tableau II - 17).

TABLEAU II - 17 .

Constantes de stabilité dans les systèmes cuivre-glycine (β_{no}) et cuivre-DL α alanine (β_{on}) en milieu perchlorate de sodium.

$\sqrt{\mu}$	$\log \beta_{10}$	$\log \beta_{20}$	$\log \beta_{01}$	$\log \beta_{02}$
0,22	8,23	15,04	8,21	15,02
0,40	8,17	15,01	8,17	14,98
0,60	8,15	15,04	8,13	15,01
0,80	8,18	15,11	8,15	15,04
1,00	8,30	15,20	8,26	15,16
1,41	8,47	15,56	8,42	15,50

Les variations $\log \beta_1$ et $\log \beta_2 = f(\sqrt{\mu})$ qui sont représentées figures II - 12 et II - 13 montrent, dans les deux cas, un minimum pour $0,4 > \sqrt{\mu} > 0,6$. Pour les mêmes raisons que plus haut (II. 3.2.) nous n'avons pas cru raisonnable d'extrapoler graphiquement à $\sqrt{\mu} = 0$, ni de calculer les constantes thermodynamiques β_1 et β_2 à l'aide de l'équation de DEBYE.

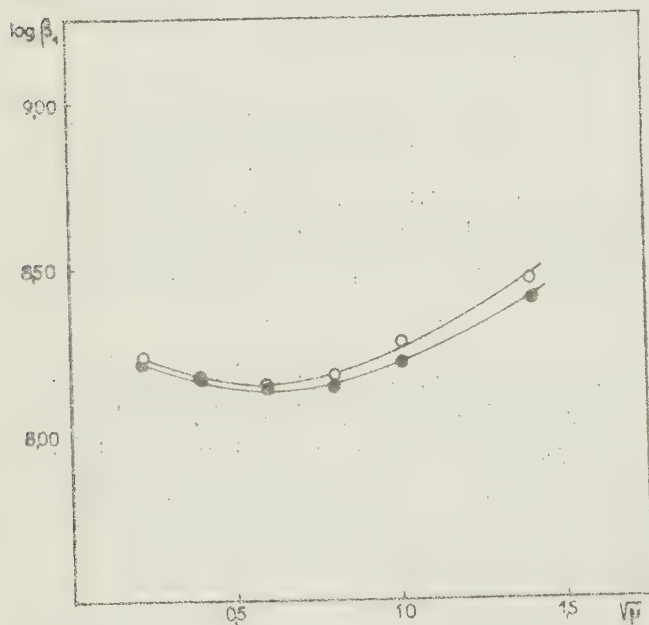


Figure II - 12.

Variation de la constante de stabilité β_1 avec la force ionique.

- DL α alanine
- glycine

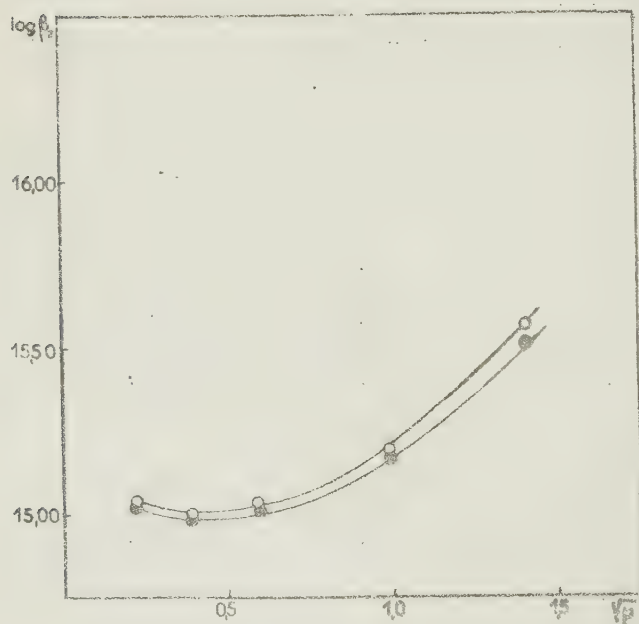


Figure II - 13.

Variation de la constante de stabilité β_2 avec la force ionique.

- DL α alanine
- glycine.

II. 4. - Détermination potentiométrique directe de pCu pour les systèmes précédents.

Au cours de l'examen des systèmes simples contenant l'ion Cu^{2+} , il nous est apparu très intéressant d'effectuer, pendant le tracé des courbes de neutralisation, des mesures de potentiel pCu, avec l'électrode à amalgame de cuivre décrite antérieurement (II. 2). En représentant alors ces valeurs mesurées en fonction du pH, nous pouvions comparer les courbes obtenues à celles qu'on peut calculer à partir des constantes de stabilité des chélates. Cette confrontation, en même temps qu'elle nous familiarisait avec l'emploi de l'électrode réversible dont nous aurions besoin dans l'étude des chélates mixtes, nous indiquait le domaine de pH où cette électrode pouvait être utilisée valablement, en présence des divers agents de chélation choisis.

Le calcul de pCu peut s'effectuer à partir des deux relations :

$$[\text{Cu}]_t = [\text{Cu}] + \beta_1 [\text{Cu}].[L] + \beta_2 [\text{Cu}].[L]^2 \quad (\text{II} - 13)$$

$$[L]_t = [L] \left[1 + (K_1^H)^{-1} [H] + (K_1^H \cdot K_2^H)^{-1} [H]^2 \right] + \beta_1 [\text{Cu}].[L] + 2 \beta_2 [\text{Cu}].[L]^2 \quad (\text{II} - 14)$$

en posant alors :

$$\omega = 1 + (K_1^H)^{-1} [H] + (K_1^H \cdot K_2^H)^{-1} [H]^2 = \frac{[L]_t - 2 [\text{Cu}]_t}{[L]} - \frac{\beta_1 [\text{Cu}]_t}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} \quad (\text{II} - 15)$$

$$\text{et, d'après (II - 13) : } [\text{Cu}] = \frac{[\text{Cu}]_t}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} \quad (\text{II} - 16)$$

On voit que pour chaque valeur de $[L]$ qu'on se donnera, on pourra calculer ω , donc le pH et la concentration $[\text{Cu}]$, c'est-à-dire pCu. Il est d'ailleurs commode de représenter par une courbe (figure II-14) la variation $\log \omega = f(\text{pH})$ calculée d'après la relation II-15.

Pour les systèmes où le cuivre est en présence de l'un des trois amino-acides, glycine, alanine ou tyrosine, les courbes $\text{pCu} = f(\text{pH})$ (figure II-15) présentent une partie horizontale en milieu très acide ($\text{pH} < 1,7$) indiquant que le cation Cu^{2+} est entièrement libre. Au delà de pH 1,7, la chélation se traduit par une augmentation de plus en plus rapide de pCu, puis par une croissance linéaire entre les pH 5 et 9. Pour des pH supérieurs à 9 la courbe tend vers une horizontale.

Si nous comparons alors les valeurs de pCu ainsi calculées avec celles directement mesurées, pour les systèmes Cu-glycine et Cu-alanine, nous obtenons une concordance assez satisfaisante comme en témoigne la courbe A de la figure II - 15 tracée à partir des valeurs du tableau II-18, (système Cu-alanine). Les points calculés se placent sensiblement à 0,03-0,05 pCu en dessous de la courbe expérimentale.

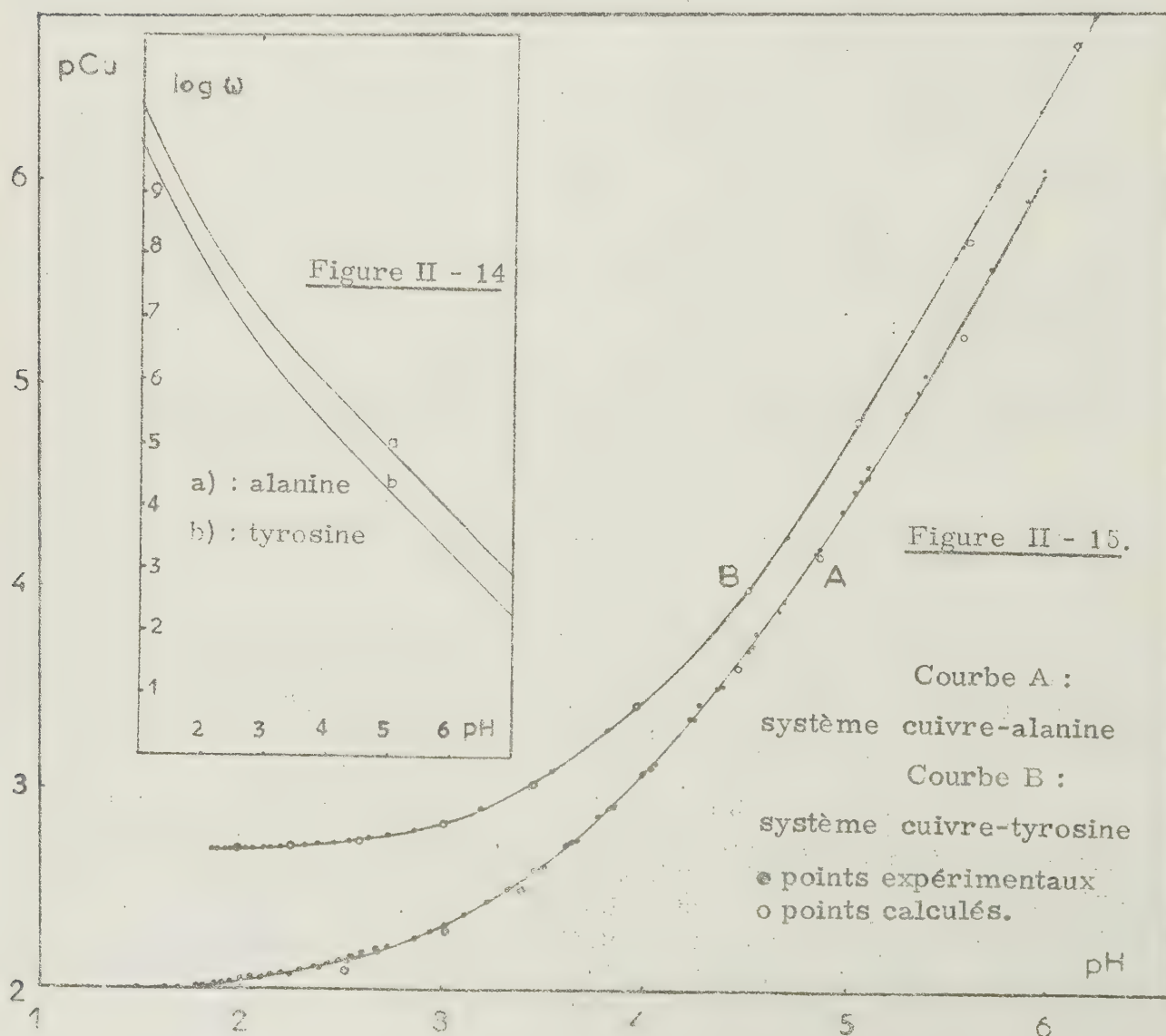


TABLEAU II - 18 .

Fonctions calculée et expérimentale $pCu = f(pH)$ du système : cuivre-DL α alanine dans $NaClO_4$ M à 25°C.

Résultats calculés				Résultats expérimentaux			
pH (courbe a)	log ω	pH (courbe A)	pCu	pH	pCu (courbe A)	pH	pCu
1,00	10,32	2,53	2,09	2,25	2,07	3,62	2,71
2,00	8,42	3,03	2,29	2,39	2,10	3,78	2,86
3,00	7,00	3,41	2,49	2,54	2,13	4,00	3,07
4,00	5,90	4,48	3,59	2,69	2,18	4,24	3,34
5,00	4,90	4,88	4,14	2,86	2,25	4,38	3,49
6,00	3,90	5,60	5,20	2,94	2,29	4,52	3,66
$[Cu]_t = 10^{-2}$ m/l. $[al]_t = 4 \cdot 10^{-2}$ m/l. $pK_1^H = 2,45$ $pK_2^H = 9,90$ $\log \beta_1 = 8,26$ $\log \beta_2 = 15,16$				3,02	2,32	4,87	4,16
				3,12	2,37	5,07	4,45
				3,23	2,43	5,32	4,85
				3,46	2,59	5,73	5,55

Pour le système cuivre-tyrosine par contre, en se limitant aux pH inférieurs à 8, la concordance est bien meilleure ($< 0,02$ pCu) comme on le voit sur la courbe B de la figure II - 15 (d'après les données du tableau II-19).

Dans le cas du système cuivre-acide sulfo 5 salicylique, la destruction de l'amalgame, à pH 6-7, pour les rapports $[M]_t / [L]_t$ utilisés, ne permet plus de suivre en totalité la formation des chélates qui apparaissent entre le pH 4 et 9 aussi nous n'avons pu obtenir la courbe expérimentale que pour des pH inférieurs à 6-7. Dans ces conditions, on a pu confirmer les valeurs trouvées à $\pm 0,03$ pCu près.

TABLEAU II - 19 .

Fonction calculée et expérimentale $pCu = f(pH)$ du système cuivre-L⁽⁻⁾ tyrosine dans $NaClO_4$ M à 25°C.

Résultats calculés				Résultats expérimentaux			
pH (courbe b)	log ω	pH (courbe B)	pCu	pH	pCu (courbe E)	pH	pCu
1,00	9,77	2,59	2,74	2,11	2,71	3,02	2,84
2,00	7,87	3,01	2,82	2,14	2,71	3,20	2,91
3,00	6,38	3,46	3,02	2,19	2,71	3,56	3,08
4,00	5,27	3,98	3,41	2,24	2,72	3,83	3,29
5,00	4,26	4,53	3,97	2,32	2,72	3,97	3,39
6,00	3,26	5,06	4,80	2,38	2,73	4,33	3,74
7,00	2,26	5,62	5,57	2,46	2,73	4,53	3,98
8,00	1,28	6,13	6,64	2,54	2,74	4,73	4,23
				2,625	2,75	5,43	5,26
$[Cu]_t = 2.10^{-3} \text{ m/l. } [ty]_t = 8.10^{-3} \text{ m/l.}$				2,735	2,77	6,27	6,86
$pK_1^H = 2,49 \quad pK_2^H = 9,26$				2,865	2,79	7,78	9,87
$\log \beta_1 = 7,98 \quad \log \beta_2 = 14,92$							

II. 5. - Constantes de stabilité des chélates simples du nickel avec la glycine ou l'alanine.

Le nickel possède très souvent la coordination six et forme des chélates solubles stables et mononucléaires NiL^+ , NiL_2 , NiL_3^- avec la glycine et l'alanine (3, 5, 46, 86, 97bis.).

Nous avons repris l'étude de ces systèmes en neutralisant par de la soude des solutions contenant les ions nickel, l'agent chélatant et de l'acide perchlorique. En milieu suffisamment acide ($pH < 2,5$) le nickel est entièrement libre. Le début de chélation est signalé par un premier point d'équivalence,

la chélation se poursuivant dans une zone d'autant plus tamponnée que le rapport $[L]_t / [Ni]_t$ est plus grand. Un nouveau point d'équivalence apparaît pour 3 OH / Ni signalant la formation complète du chélate NiL_3^- . Si $[L]_t / [Ni]_t < 3$, ce point d'équivalence apparaît après l'addition d'un OH par coordinat. Par ailleurs, si $[L]_t / [Ni]_t > 3$ le même point d'équivalence à 3 OH / Ni est conservé. Tout ceci montre que la formation des chélates se fait par libération d'un proton par coordinat fixé et que le dernier des chélates successifs formés est NiL_3^- .

Les données expérimentales permettent le calcul des courbes de formation pour chaque rapport $[L]_t / [Ni]_t$ en utilisant le même programme que pour les chélates du cuivre (Tableaux II-20 et II-21). L'allure des deux courbes de formation (fig. II-16), où $\bar{n}$ tend vers 3 confirme bien l'existence du chélate supérieur NiL_3^- . La variation du rapport $[L]_t / [Ni]_t$ (2:1, 3:1, 5:1, 10:1) n'ayant d'influence dans aucun des deux cas sur la courbe de formation, on peut admettre que les chélates formés répondent bien à la formule générale NiL_n . L'absence de palier ou même de point d'inflexion implique dans les deux cas l'existence simultanée d'au moins deux chélates successifs. Ces courbes ne sont enfin ni l'une ni l'autre parfaitement symétrique par rapport à $\bar{n} = 1,5$.

TABLEAU II - 20 .

Courbe de formation du système nickel - glycine dans $NaClO_4$ M à 25°C.

1,0 Ni - G - I				1,0 Ni - G - II			
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,01	6,64	1,07	5,17	0,26	6,20	1,71	4,52
0,17	6,38	1,16	5,07	0,44	5,92	1,88	4,30
0,26	6,19	1,34	4,89	0,62	5,68	2,06	4,07
0,44	5,89	1,43	4,80	0,80	5,48	2,23	3,82
0,53	5,77	1,52	4,70	0,98	5,29	2,39	3,59
0,71	5,56	1,71	4,48	1,16	5,11	2,54	3,35
0,80	5,46	1,88	4,26	1,34	4,92	2,67	3,12
0,98	5,27	2,06	4,04	1,53	4,73	2,83	3,07
1,0 Ni-G-I : $[Ni]_t = 5,66 \cdot 10^{-3}$ m/l.				$[gly]_t = 1,273 \cdot 10^{-2}$ m/l. $[HClO_4]_t = 9,90 \cdot 10^{-3}$			
1,0 Ni-G-II: - = 5,66 -				- = 1,748 - - 9,90 m/l.			

TABLEAU II - 20. (suite)

Courbe de formation du système nickel-glycine + NaClO_4 M à 25°C.

1,0 Ni. G. III				1,0 Ni. G. IV			
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,265	6,15	0,235	6,23	0,46	5,85	0,375	5,99
0,445	5,87	0,41	5,93	0,635	5,64	0,545	5,74
0,625	5,65	0,585	5,70	0,810	5,44	0,72	5,55
0,805	5,46	0,770	5,50	0,99	5,26	0,90	5,36
0,985	5,275	0,950	5,32	1,17	5,08	1,08	5,18
1,165	5,08	1,13	5,13	1,35	4,90	1,26	5,01
1,35	4,895	1,31	4,94	1,53	4,705	1,44	4,82
1,53	4,695	1,495	4,74	1,71	4,50	1,62	4,61
1,71	4,485	1,675	4,55	1,885	4,26	1,80	4,39
1,885	4,26	1,85	4,32	2,06	4,025	1,975	4,16
2,06	4,005	2,025	4,07	2,23	3,785	2,15	3,92
2,23	3,765	2,20	3,88	2,39	3,545	2,315	3,67
2,39	3,53	2,36	3,59	2,54	3,315	2,47	3,44
2,65	3,06	2,51	3,36	2,66	3,09	2,61	3,22
2,725	2,84	2,635	3,13	2,75	2,875	2,715	2,99
2,77	2,66	2,725	2,90	2,80	2,69	2,79	2,79
2,795	2,51	2,785	2,72	2,81	2,525	2,82	2,61
2,79	2,385	2,82	2,56	2,815	2,40	2,84	2,47
2,77	2,28	2,83	2,43	2,81	2,30	2,845	2,37
2,76	2,20	2,815	2,32	2,80	2,215	2,875	2,29
2,75	2,135	2,82	2,17	2,80	2,15	2,895	2,22

1,0 Ni. G. III : $[\text{Ni}]_t = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ m/l. } [\text{gly}]_t = 3,053 \cdot 10^{-2} \text{ m/l. } [\text{HClO}_4]_t = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$

1,0 Ni. G. IV : — 5,66 — — 6,002 — $[\text{HClO}_4]_t = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$

$\text{pK}_1^{\text{H}} = 2,44$ $\text{pK}_2^{\text{H}} = 9,75.$

TABLEAU II - 21.

Courbe de formation du système nickel-DL- α -alanine . NaClO_4 M 25°C.

1,0 Ni. A. I		1,0 Ni. A. II			
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,075	6,44	0,11	6,24	1,56	4,36
0,165	6,11	0,295	5,83	1,735	4,14
0,345	5,73	0,38	5,70	1,91	3,90
0,530	5,47	0,475	5,55	2,075	3,66
0,710	5,24	0,655	5,32	2,23	3,44
0,895	5,06	0,840	5,12	2,37	3,22
1,255	4,67	1,02	4,93	2,485	3,02
1,60	3,915	1,20	4,75	2,605	2,88
1,795	4,27	1,38	4,56	2,925	2,19

TABLEAU II 21 (suite)

1,0 Ni. A. III				1,0 Ni. A. IV			
$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$	$\bar{n}$	$-\log [L]$
0,025	6,69	2,075	3,68	0,07	6,48	1,98	3,875
0,12	6,23	2,23	3,45	0,205	6,045	2,14	3,59
0,295	5,83	2,375	3,23	0,375	5,72	2,30	3,43
0,475	5,54	2,50	3,045	0,550	5,475	2,445	3,23
0,655	5,31	2,60	2,87	0,650	5,33	2,57	3,04
0,835	5,11	2,68	2,715	0,730	5,26	2,675	2,87
1,02	4,925	2,73	2,58	0,910	5,075	2,755	2,72
1,20	4,745	2,78	2,47	1,095	4,885	2,83	2,60
1,38	4,55	2,82	2,38	1,275	4,71	2,88	2,49
1,56	4,35	2,85	2,30	1,455	4,52	2,91	2,39
1,735	4,13	2,86	2,225	1,630	4,325	2,94	2,31
1,925	3,92	2,88	2,19	1,81	4,20	2,98	2,25

1,0 Ni. A. I : $[\text{Ni}]_t = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$ $[\text{al}]_t = 1,057 \cdot 10^{-2} \text{ m/l.}$ $[\text{HClO}_4]_t = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ m/l.}$

1,0 Ni. A. II : $[\text{Ni}]_t = 5,66$ - 1,664 " 9,90 "

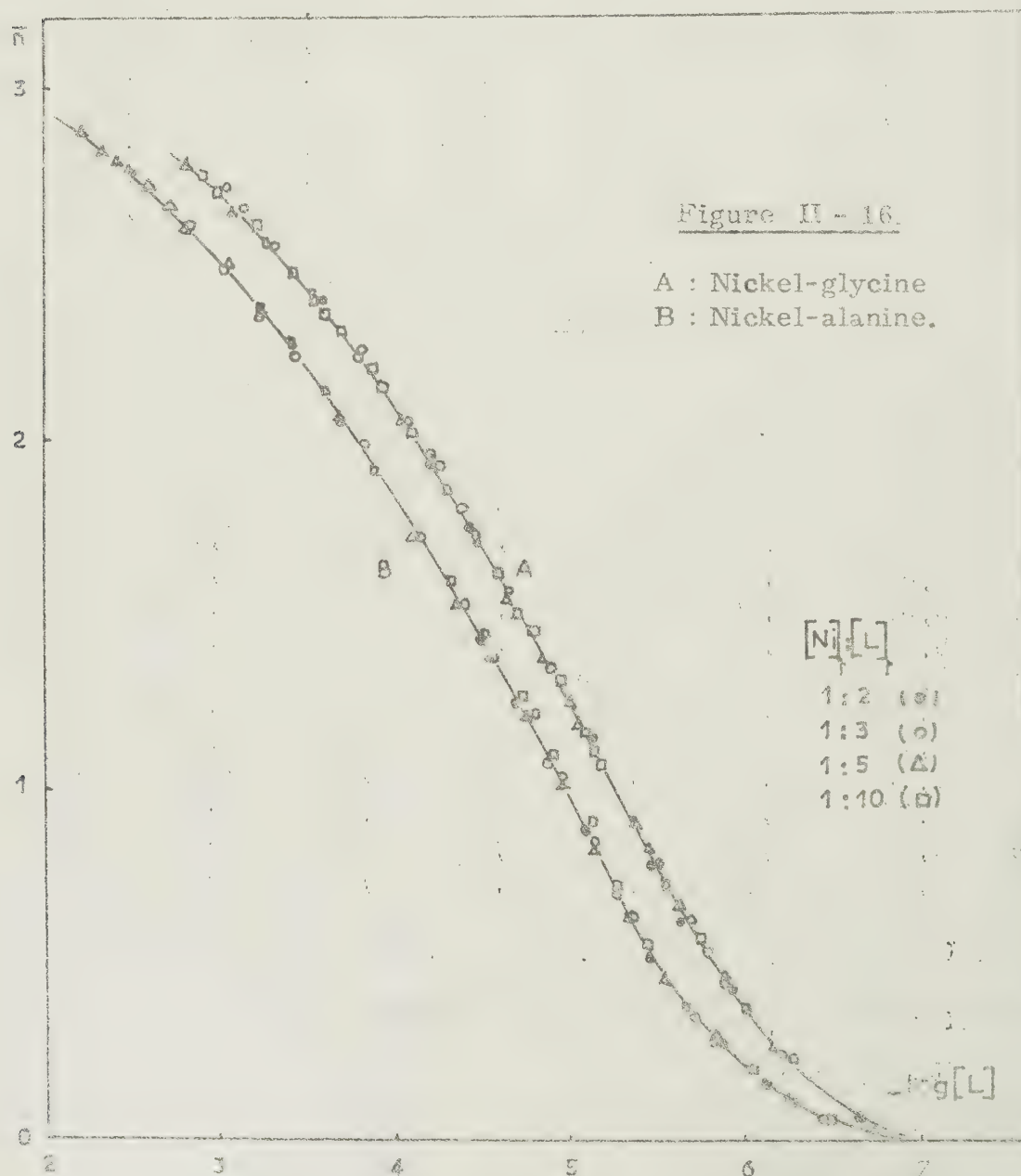
1,0 Ni. A. III : $[\text{Ni}]_t = 5,66$ - 2,764 " 9,90 "

1,0 Ni. A. IV : $[\text{Ni}]_t = 5,66$ - 5,901 " 9,90 "

$$\text{pK}_1^{\text{H}} = 2,46$$

$$\text{pK}_2^{\text{H}} = 9,90$$

Les constantes de stabilité des chélates de nickel ont été calculées par les méthodes de BJERRUM (mesure de la pente et approbations successives) et par celle de MILLEN ("curve fitting"). La première d'entre elles, cependant, ne convient pas parfaitement en raison du manque de symétrie de la courbe de formation.



1) Méthode de la pente.

Système nickel-glycine (NaClO_4 M, 25°C) : on mesure $\frac{d \bar{n}}{d p [L]_{\bar{n}=1,5}} = -0,900$
 et $\log k = 4,74$ d'où :

$$\log \beta_1 = 5,86 \quad \log \beta_2 = 10,60 \quad \log \beta_3 = 14,22$$

Système nickel- α -alanine (NaClO_4 M, 25°C) : $\frac{d \bar{n}}{d p [L]_{\bar{n}=1,5}} = -0,870$
 et $\log k = 4,44$ d'où :

$$\log \beta_1 = 5,57 \quad \log \beta_2 = 10,01 \quad \log \beta_3 = 13,32.$$

2) Approximations successives.

Lorsque $N = 3$, l'expression générale (I. 36) conduit aux expressions des constantes successives K_1 , K_2 , K_3 où chacune d'elles est liée aux deux autres.

Pour nos deux systèmes, la convergence des valeurs approchées a été rapide puisque trois tours ont suffi pour atteindre les valeurs limites (Tableau II-22).

TABLEAU II - 22 .

Constantes calculées par approximations successives.

	Système nickel-glycine			Système nickel-DL α alanine		
	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$
$\bar{n} = n - \frac{1}{2}$	5,80	4,74	3,40	5,52	4,43	3,06
1er tour	5,71	4,805	3,45	5,425	4,49	3,11
2ème tour	5,695	4,80	3,455	5,41	4,49	3,11
3ème tour	5,70	4,80	3,455	5,41	4,49	3,11

soit : $\log \beta_1 = 5,70$ $\log \beta_2 = 10,50$ $\log \beta_3 = 13,96$ pour le système nickel-glycine
 et : $\log \beta_1 = 5,41$ $\log \beta_2 = 9,90$ $\log \beta_3 = 13,01$ pour le système nickel- α alanine.

3) Méthode de "curve fitting".

Nous avons vu (I. 3.1.2.) que la courbe de formation $\bar{n} = f(\log [L])$ ne peut pas être exploitée sans transformation. La détermination graphique de l'intégrale :

$$\int_0^{\frac{[L]}{[L]_0}} \bar{n} \ln [L] = \sum_0^N \beta_n [L]^n \text{ permet le calcul de l'expression :}$$

$$F = \sum_0^N (\beta_n [L]^n - 1) \cdot [L]^{-1} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \beta_3 [L]^2$$

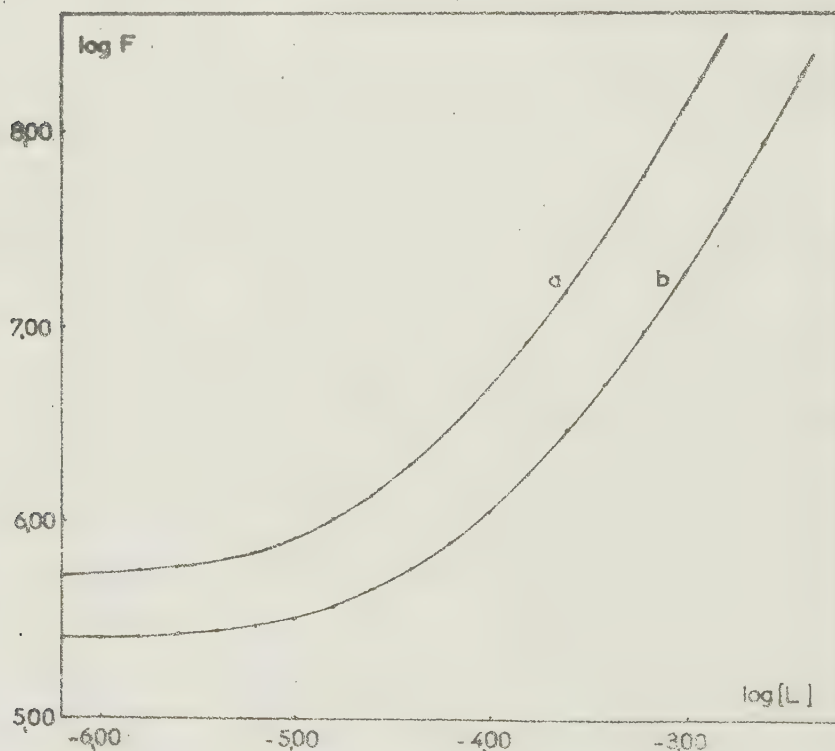


Figure II - 17.

Courbes $\log F$, $\log [L]$ transformées des courbes de formation de la figure II - 16.

TABLEAU II - 23.

Transformée $\log F$, $\log [L]$ de la fonction $\bar{n}$, $\log [L]$ dans le système Nickel-glycine (NaClO_4 M 25°C).

$-\log [L]$	$\sum_0^N \beta_n [L]^n$	$\log F$	$-\log [L]$	$\sum_0^N \beta_n [L]^n$	$\log F$
6,20	1,33	5,72	4,20	$1,82 \cdot 10^2$	6,455
6,00	1,53	5,725	4,00	$4,17 \cdot 10^2$	6,665
5,80	1,87	5,74	3,80	$1,25 \cdot 10^3$	6,90
5,60	2,44	5,76	3,60	$3,29 \cdot 10^3$	7,165
5,40	3,48	5,795	3,40	$1,11 \cdot 10^4$	7,445
5,20	4,94	5,84	3,20	$3,26 \cdot 10^4$	7,755
5,00	9,22	5,915	3,00	$1,11 \cdot 10^5$	8,09
4,80	$1,57 \cdot 10$	6,015	2,80	$3,92 \cdot 10^5$	8,435
4,60	$3,47 \cdot 10$	6,13	2,60	$1,43 \cdot 10^6$	8,80
4,40	$7,00 \cdot 10$	6,285			

TABLEAU II - 24.

Transformée $\log F$, $\log [L]$ de la fonction $\bar{n}$, $\log [L]$ dans le système Nickel-DL- α -alanine (NaClO_4 M 25°C).

$-\log [L]$	$\sum_0^N \beta_n [L]^n$	$\log F$	$-\log [L]$	$\sum_0^N \beta_n [L]^n$	$\log F$
6,20	1,165	5,415	4,20	$5,15 \cdot 10^{-1}$	5,90
6,00	1,26	5,415	4,00	$1,165 \cdot 10^2$	6,06
5,80	1,42	5,42	3,80	$2,83 \cdot 10^2$	6,25
5,60	1,68	5,435	3,60	$7,34 \cdot 10^2$	6,475
5,40	2,14	5,455	3,40	$2,035 \cdot 10^3$	6,71
5,20	2,91	5,48	3,20	$6,00 \cdot 10^3$	6,975
5,00	4,32	5,52	3,00	$1,87 \cdot 10^4$	7,27
4,80	7,08	5,585	2,80	$6,16 \cdot 10^4$	7,60
4,60	12,65	5,665	2,60	$2,125 \cdot 10^5$	7,93
4,40	24,55	5,77	2,40	$7,62 \cdot 10^5$	8,285

La comparaison des données $\log F$, $\log [L]$ des tableaux précédents avec la famille des courbes normalisées $\log F'$, $\log \alpha$ (Annexe I), nous conduit aux résultats suivants :

Système nickel-glycine (fig. II - 17 a).

$$\begin{array}{lll} \log (F')_0 = 5,69 & \log [L]_0 = -4,13 & \log R = 0,68 \\ \text{et } \log \beta_1 = 5,69 & \log \beta_2 = 10,50 & \log \beta_3 = 13,95 \end{array}$$

Système nickel-DL- α alanine (fig. II - 17 b).

$$\begin{array}{lll} \log (F')_0 = 5,39 & \log [L]_0 = -3,82 & \log R = 0,70 \\ \text{et } \log \beta_1 = 5,39 & \log \beta_2 = 9,91 & \log \beta_3 = 13,03. \end{array}$$

Ce sont les valeurs obtenues par ces deux dernières méthodes qui seront retenues pour les déterminations ultérieures.

CHAPITRE III .

APPLICATION DE LA METHODE DE LA
SURFACE POTENTIOMETRIQUE AU SYSTEME
CUIVRE - GLYCINE - ACIDE GLYCOLIQUE.

Abordant, avec ce chapitre, l'étude des chélates mixtes, nous devions fixer notre choix sur une méthode. Quelques indications bibliographiques (70, 13, 66, 49, 120, 137, 141, 63, 62, 130, 31, 73, 142, 102, 51, 14) sur l'application aux complexes mixtes des techniques classiques (spectrophotométrie, polarographie, potentiométrie) et même dans certains cas particuliers, de techniques plus modernes (1), nous engageaient à rechercher une méthode aussi générale que possible, permettant de résoudre un système de complication quelconque, quitte à voir ensuite dans quelle mesure les simplifications pourraient intervenir en fonction des systèmes.

Lorsqu'au premier chapitre, nous avons énuméré et comparé les moyens de connaître la stabilité des complexes, nous avons déjà insisté sur l'extrême généralité de la méthode de la surface potentiométrique développée par J. LEFEBVRE (79). Il était donc bien naturel d'en faire l'essai pour l'étude de nos chélates mixtes. Comme il s'agissait là pourtant d'une technique d'acquisition relativement récente, n'ayant encore donné lieu, au début de notre propre travail, qu'à un nombre restreint de publications, nous avons cru bon de la tester très soigneusement en recoupant les résultats par d'autres voies, et en détectant ses faiblesses le cas échéant.

Cette étude-test effectuée sur les chélates simples et mixtes que forme le cuivre avec la glycine et l'acide glycolique fait l'objet de ce troisième chapitre. Les résultats concluants obtenus nous ont incité à faire de nouveau appel à cette méthode (chapitre V) pour résoudre le problème des chélates mixtes du nickel.

III. 1. - Méthode de la surface potentiométrique.

III. 1.1. - Principe de la méthode.

Considérons une série de solutions contenant $a, b, c \dots$ moles des constituants A, B, C, susceptibles de réagir entre eux, dans V litres de solution, à température et force ionique constantes, auxquelles on ajoute n molécules de réactif (de la soude, par exemple) en mesurant le potentiel* d'un des constituants, par exemple, le pH. Si a est variable

* On désigne, de façon générale, par "potentiel" d'un constituant A le co-logarithme d'une caractéristique (A) de ce constituant, caractéristique directement reliée à son potentiel E, ou à son potentiel chimique μ . Conventionnellement, ce potentiel s'écrit : $pA = - \log (A)$.

les autres termes restant constants, l'étude du déplacement des courbes $\text{pH} = f(n)$ apporte les renseignements nécessaires pour suivre la variation de la concentration du constituant A libre. En procédant à des variations systématiques tout à tour de a, b, c.... V, on peut en déduire les variations de la concentration des constituants A, B, C... et du nombre de particules prenant part à la réaction au cours de la neutralisation, grâce au raisonnement suivant :

Pour une solution, à température et force ionique constantes, définie comme ci-dessus, l'équation de GIBBS-DUHEM s'écrit :

$$a d\mu_A + b d\mu_B + \dots = V dP = RTV d\left(\frac{N}{V}\right) \quad (\text{III-1})$$

où

$\mu_A, \mu_B \dots$ sont les potentiels chimiques de A ... B ...

R = constante thermodynamique des gaz

T = température absolue.

N = nombre de particules prenant part à la réaction .

V = volume de la solution exprimé en litres.

mais

$$d\mu_A = \frac{RT}{0,43} d \log_{10} (A) = - \frac{RT}{0,43} d pA \quad (\text{III-2})$$

d'où :

$$a d pA + b d pB + \dots - n d \text{pH} = - 0,43 V d\left(\frac{N}{V}\right)$$

n : nombre de molécules de soude.

Cette relation peut aussi s'écrire :

$$pA da + pB db + \dots - \text{pH} dn + N d \log V = \\ d(a pA + b pB + \dots - n \text{pH} + 0,43).$$

Lorsque a, b ... V restent constants :

$$\int_0^n \text{pH} dn = \left[- a pA - b pB \dots + n \text{pH} - 0,43 \right]_0^n \quad (\text{III-3})$$

le terme $\int_0^n \text{pH} dn$ représente la surface se trouvant entre la courbe de neutralisation (C), l'axe des abscisses et les abscisses 0 et n . Soit :

$$S = a \log \frac{(A)}{(A)_0} + b \log \frac{(B)}{(B)_0} - n \text{ pH} - 0,43 (N - N_0) \quad (\text{III-4})$$

L'expression générale de la surface potentiométrique est difficilement utilisable sous cette forme lorsque le nombre de termes est important. Son expression différentielle s'écrit :

$$dS = - (pA - pA_0) da - (pB - pB_0) db \dots - (N - N_0) d \log V \quad (\text{III-5})$$

On en déduit :

$$pA - pA_0 = - \frac{\partial S}{\partial a} \quad (\text{III-6})$$

$$pB - pB_0 = - \frac{\partial S}{\partial b} \quad (\text{III-7})$$

.....

$$N - N_0 = - \frac{\partial S}{\partial \log V} \quad (\text{III-8})$$

III. 1.2. - Application au système A, B H.

III. 1.2.1. - Conditions d'application.

Soit à étudier la variation de la concentration d'un des constituants au cours de la neutralisation de a, b ... h moles de A, B ... H en solution dans le volume V, par de la soude. En effet, le potentiel le plus accessible étant le pH, le réactif ajouté sera une solution de soude ou d'acide. On doit opérer à température constante pour éviter des déplacements d'équilibre. Les coefficients d'activité sont maintenus aussi constants que possible par l'addition de sel neutre (NaClO_4) n'intervenant pas dans les réactions. Dans toutes les relations utilisées, nous ferons figurer les concentrations à la place des activités car on travaille à force ionique constante. D'autre part, le volume de la solution doit rester aussi constant que possible au cours du dosage. Il faut donc que la quantité de réactif ajouté (base ou acide) soit faible par rapport au volume de la solution initiale.

Enfin, le point le plus important est de connaître exactement l'état initial du système. On peut considérer deux cas :

Les constituants mis en présence ne réagissent pas entre eux et les concentrations initiales se déduisent immédiatement des quantités dissoutes.

Il se produit une ou plusieurs réactions dont on connaît les constantes d'équilibre et par suite la concentration des espèces réagissant.

Ainsi, lorsqu'on ajoute à une solution de glycine des ions Cu^{2+} , il y a un abaissement important du pH qui est dû à la libération d'ions H^+ par formation de chélates. La solution contient alors de la glycine libre sous les formes protonique et zwitterion (que nous désignons par H_2gly^+ et $\text{Hgly}^\pm$), des ions Cu^{2+} et H^+ et les produits de la réaction.

En ajoutant de l'acide perchlorique à cette solution, les chélates formés sont dissociés et le cation Cu^{2+} libéré. En dessous d'un certain pH, l'agent chélatant et le cation ne réagiront plus. Le seul équilibre important met donc en jeu les ions H^+ et l'agent chélatant. En mesurant le pH et en utilisant les constantes d'ionisation, on peut connaître exactement les concentrations de toutes les espèces en solution. Cet état parfaitement défini peut alors être pris comme état initial.

III. 1.2.2. - Etude des variations des éléments définissant le système.

Lorsqu'on veut connaître la variation de concentration du constituant A au cours de l'addition d'un réactif à une solution contenant a, b, ... moles de A. E. ..., on trace (fig. III. 1 a) la famille de courbes $\text{pH} = f(n)^*$ pour une série de solutions qui ne diffèrent entre elles que par le nombre initial a de moles A. On mesure alors les aires délimitées par chacune des courbes et les ordonnées correspondant à l'état initial et à chacun des points où l'on veut connaître la variation de la concentration.

On construit ensuite la famille de courbes $S = f(a)$ (fig. III. 1 b) pour chacun de ces points. La valeur de la pente pour a représente la variation de potentiel de A soit :

$$\text{pA} - \text{pA}_0 = - \frac{\partial S}{\partial a}$$

On relie ensuite pA à pH soit : $\text{pA} = f_A(\text{pH})$

* En fait, on mesure par commodité la famille $\text{pH} = f(v)$, volume de soude titrée expérimental directement proportionnel ($n = f \cdot v$) à n par le facteur de normalité f de la soude sans qu'il soit nécessaire de modifier les relations établies.

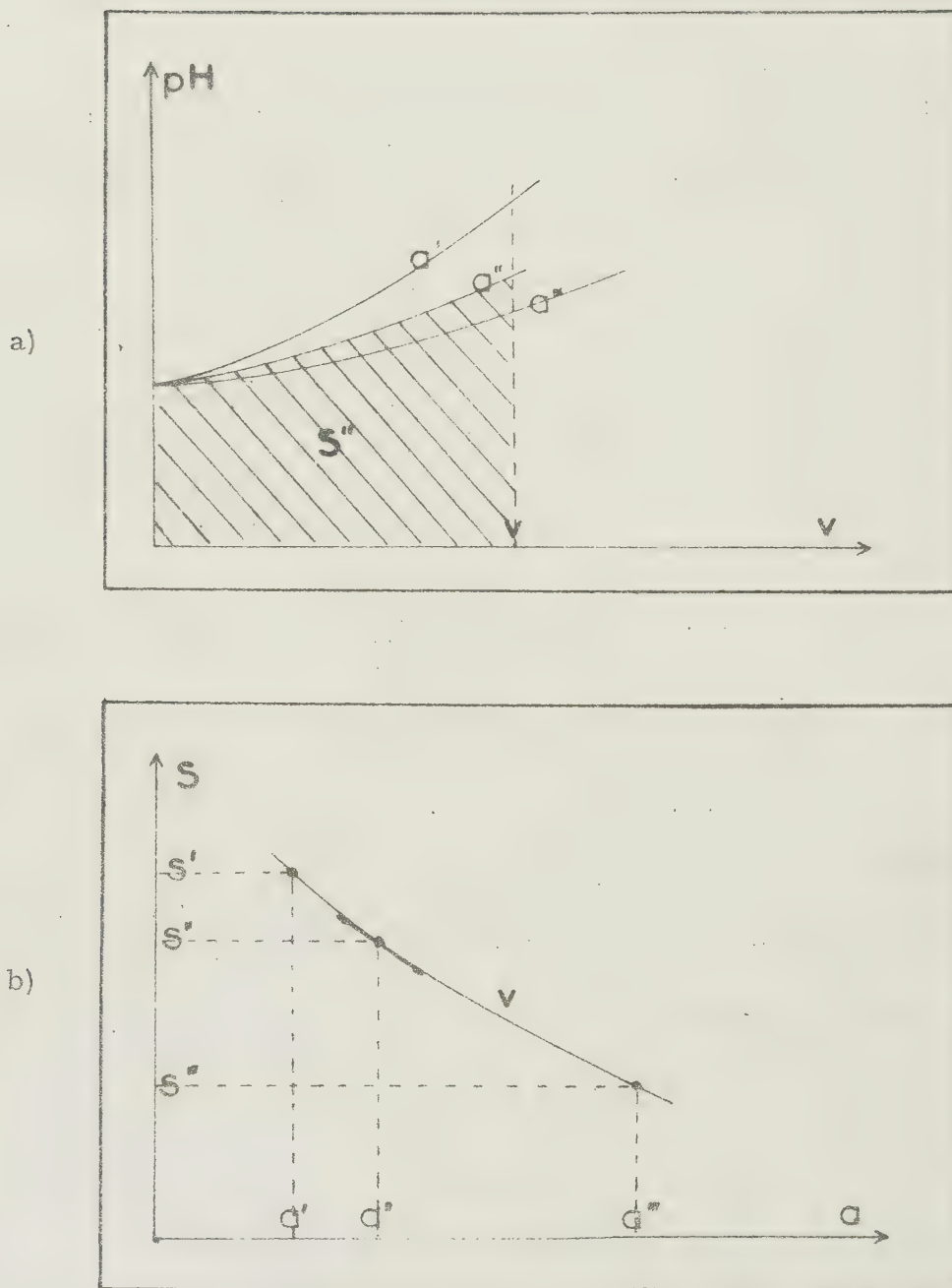


Figure III - 1 a et b.

Courbes de neutralisation et surface potentiométrique pour la détermination de $pA = f(pH)$.

On opère de la même façon pour les constituants B Enfin, on peut de façon analogue, étudier la variation du nombre de particules. Pour cela, on dose une série de solutions contenant le même nombre de particules a, b ... h dans des volumes variables. Soient N et N₀ les nombres de particules à l'instant cherché et à l'instant initial.

$$N - N_0 = - \frac{\partial S}{\partial \log V}$$

Ces différentes mesures nous fournissent donc les fonctions :

$$pA = f_A (pH) \quad (III-9)$$

$$pB = f_B (pH) \quad (III-10)$$

.....

$$N - N_0 = f_N (pH) \quad (III-11).$$

La connaissance des potentiels de A, B ... à un pH donné et l'examen des courbes de dosage permettent en outre de déduire les formules des composés formés et leurs constantes de stabilité. On peut mettre ainsi en évidence la formation de composés mono- ou polycondensés et l'existence des chélates successifs.

III. 1.2.3. - Détermination des surfaces.

On mesure les surfaces soit en les décomposant en rectangles, soit à l'aide d'un planimètre AMSLER pour les régions des courbes à forte courbure.

III. 1.2.4. - Détermination des pentes.

La détermination graphique des pentes $\partial S / \partial a$ présente quelques difficultés lorsque la valeur de la pente mesurée augmente et surtout dans les zones à forte courbure des familles de courbes $S = f(a)$. Pour remédier à cet inconvénient LEFEBVRE a proposé de dériver l'expression de la fonction calculée $S = f(a)$. On peut également remplacer la variable a par son logarithme et écrire :

$$pA - pA_0 = - \frac{\partial S}{\partial a} = - \frac{1}{a} \frac{\partial S}{\partial \ln a} \quad (III-12)$$

III. 2. - Etude du système cuivre(II)-glycine.

Dans le chapitre précédent, notre étude potentiométrique a confirmé l'existence des deux chélates Cu gly^+ et Cu gly_2 et nous avons admis l'apparition en très faibles quantités de complexes cuivriques formés à partir du zwitterion. Nous allons comparer ces résultats à ceux déduits des indications de la surface potentiométrique.

III. 2.1. - Détermination de $p\text{Cu}$ à partir de la surface potentiométrique.

On a titré par de la soude des solutions dont les rapports $\text{gly}_t : \text{Cu}_t$ étaient 1:0,00, 1:0,05, 1:0,25 1:0,50 acidifiées par la même quantité d'acide perchlorique suffisante pour atteindre initialement l'état de référence où les ions Cu^{2+} sont entièrement libérés.

On a ainsi obtenu la famille de courbes de la figure III-2. Les points d'équivalence $\alpha, b \dots$ correspondent à la neutralisation de l'acide perchlorique initial et des ions H^+ libérés à raison de deux H^+ par ion Cu^{2+} : $\alpha, \beta \dots$ représentent la fin de neutralisation de la glycine en excès.

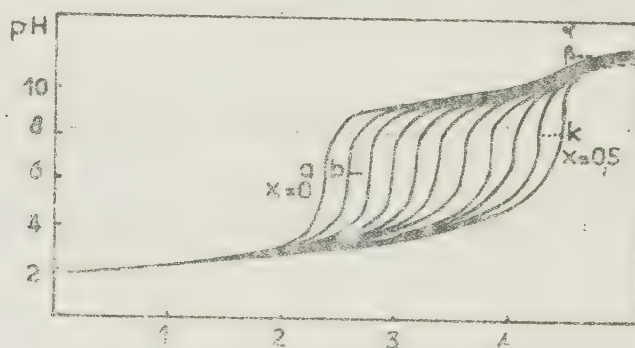


Figure III - 2.

Courbes de neutralisation pour la détermination de $p\text{Cu} = f(\text{pH})$.

$$\text{gly}_t = 5,206 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{Cu}_t = 5,206 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \quad x = 0,00 ; 0,05 \dots 0,50.$$

$$\text{HClO}_4 = 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{NaClO}_4 = 0,15 \text{ M} \quad \text{dans } 100 \text{ ml.}$$

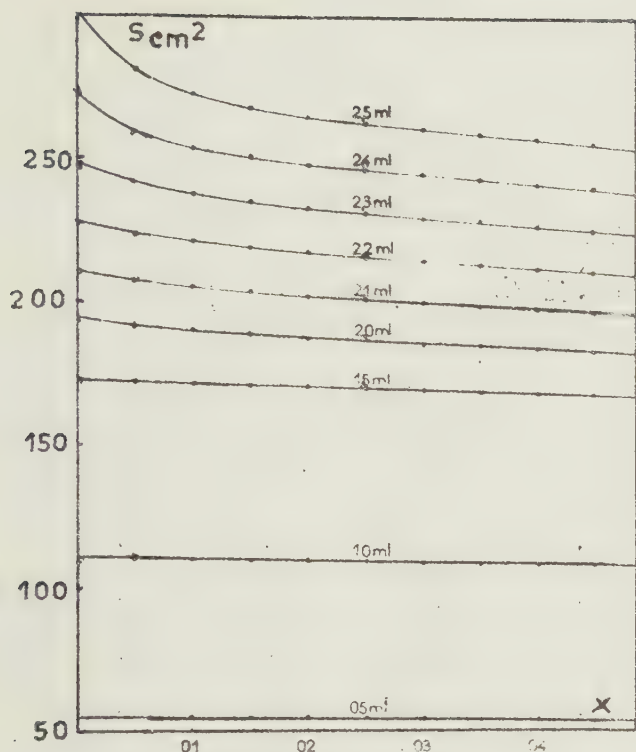


Figure III - 3 a.

Les surfaces furent mesurées sous chacune de ces courbes entre l'état initial et plusieurs valeurs du nombre de molécules de soude ajoutée. Les nouvelles familles de courbes obtenues : $S = f([Cu]_t)$ sont représentées sur les figures III-3-a, b, c. Au début de la neutralisation (figure III-3-a), on observe des droites de pente régulièrement croissante. Puis il apparaît une région de forte courbure (figure III-3 a et b) qui se déplace dans le sens de $[Cu]_t$ croissant. Les pentes de chacune de ces courbes sont déterminées à l'abscisse correspondant au rapport 1 : 0,25.

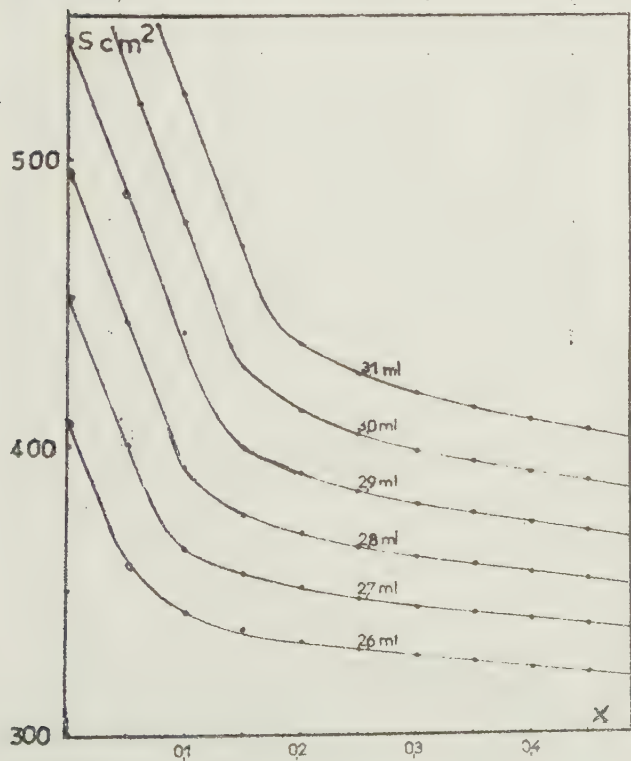


Figure III - 3 b.

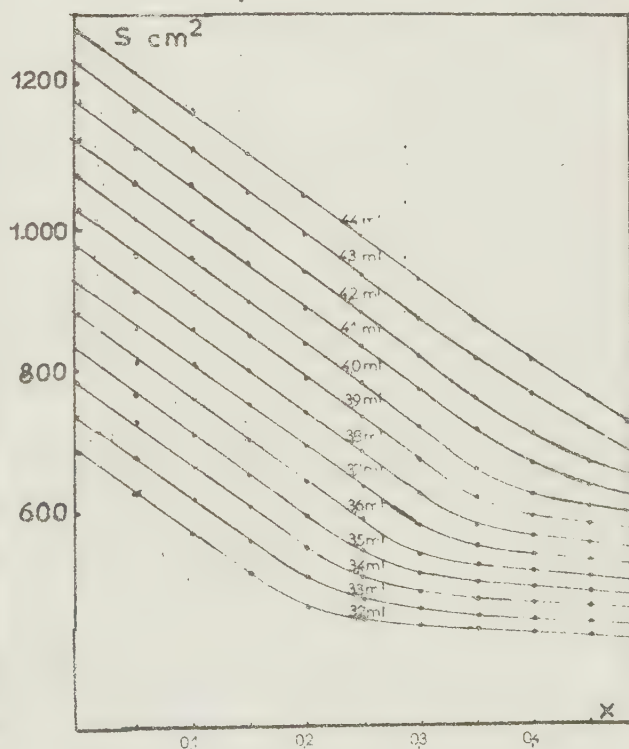


Figure III - 3 c.

TABLEAU III - 1.

Fonction $pCu = f(pH)$ du système **cuivre-glycine** . $NaClO_4$ 0,15 M 25°C

Surface potentiométrique				Electrode Hg-Cu/ Cu^{2+}			
pH	pCu	pH	pCu	pH	pCu	pH	pCu
2,05	1,92	4,18	3,26	2,09	1,90	4,24	3,34
2,29	1,96	4,47	3,82	2,32	1,94	4,51	3,70
2,55	2,00	4,79	4,46	2,58	2,01	4,87	4,24
2,84	2,09	5,42	5,62	2,91	2,15	5,51	5,27
2,91	2,13	8,30	9,50	2,98	2,18	5,97	6,15
3,00	2,19	8,87	11,25	3,05	2,24	8,48	11,27
3,09	2,21	9,15	12,40	3,22	2,35	8,97	12,18
3,29	2,35	9,33	12,98	3,34	2,45	9,20	12,59
3,40	2,43	9,81	13,30	3,45	2,54	9,60	13,11
3,56	2,60	10,02	13,30	3,61	2,68	9,89	13,40
3,73	2,73	10,22	13,54	3,79	2,86	10,08	13,53
3,93	2,93	10,47	13,62	4,02	3,09	10,30	13,53
$[Cu]_t = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$				$[gly]_t = 5,20 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$			

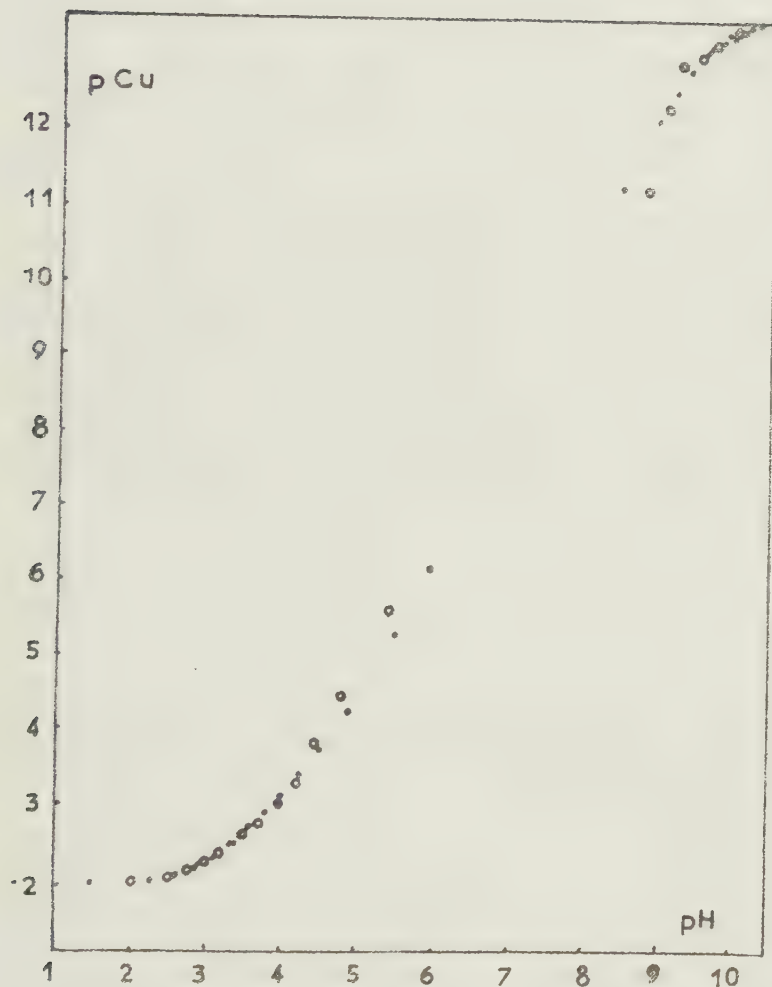


Figure III - 4.

o méthode de la surface
potentiométrique

● électrode réversible
Hg-Cu / Cu²⁺

gly_t = 5,206.10⁻³ moles

Cu_t = 1,301.10⁻³ moles

dans 100 ml.

Si S est exprimé en pH x moles et [Cu]_t en moles :

$$pCu = pCu_o - \frac{\partial S}{\partial [Cu]_t}$$

Connaissant pCu_o, on obtient la variation pCu = f (pH) pour la courbe 1 : 0,25. On peut de la même façon calculer les pCu pour d'autres rapports à l'aide des mêmes familles de courbe. Les résultats de ces deux déterminations figurent dans le tableau III-1.

III. 2.2. - Détermination de p_{gly} à partir de la surface potentiométrique.

On a préparé une série de solutions contenant dans le même volume à force ionique et température constantes, le même nombre d'ions Cu^{2+} et H^+ et des quantités variables de glycine, le rapport $[gly]_t : [Cu]_t$ variant de 0,50 : 0,25 à 1,50 : 0,25.

Après addition d'acide perchlorique, on doit avoir dans toutes ces solutions la même quantité d'ions H^+ libres et la glycine très sensiblement toute entière sous sa forme protonique. Le pH à partir duquel cette condition est remplie est inférieur à celui du début de la chélation. Les ions Cu^{2+} sont alors entièrement libres. Les courbes de neutralisation obtenues (figure III-5) possèdent des points d'équivalence correspondant à la libération de deux H^+ par Cu^{2+} . Il apparaît ainsi qu'entre les pH 2 et 7 le complexe d'ordre supérieur est le chélate $Cugly_2$ dans les conditions où nous opérons.

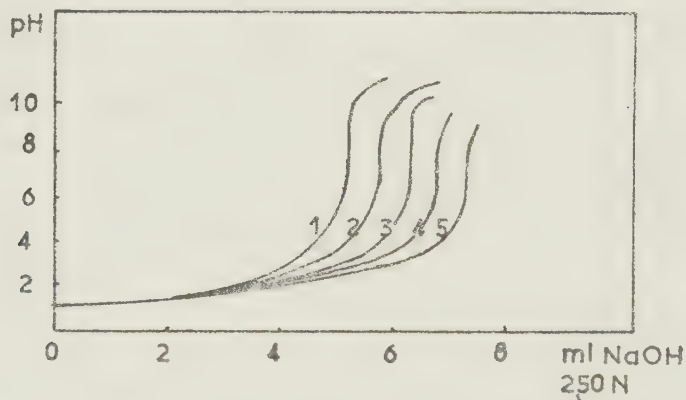


Figure III - 5.

Courbes de neutralisation pour la détermination de $p_{gly} = f(pH)$.

Courbe N°	Cu_t	gly_t	$HClO_4_t$	
1	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$10,59 \cdot 10^{-3}$	moles dans 100 ml.
2	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$	$11,84 \cdot 10^{-3}$	moles
3	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$5,20 \cdot 10^{-3}$	$13,08 \cdot 10^{-3}$	moles
4	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$6,51 \cdot 10^{-3}$	$14,32 \cdot 10^{-3}$	moles
5	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$7,81 \cdot 10^{-3}$	$15,56 \cdot 10^{-3}$	moles

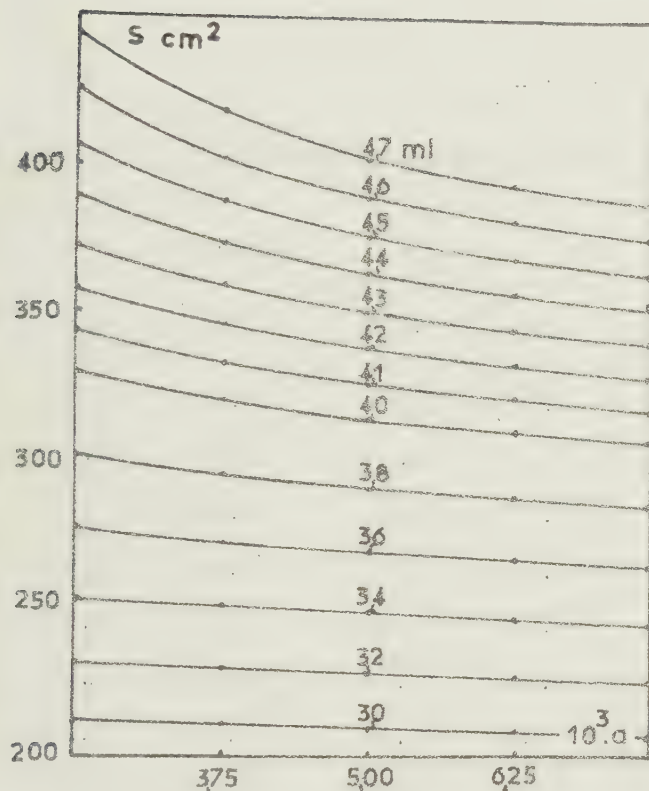


Figure III-6 a.

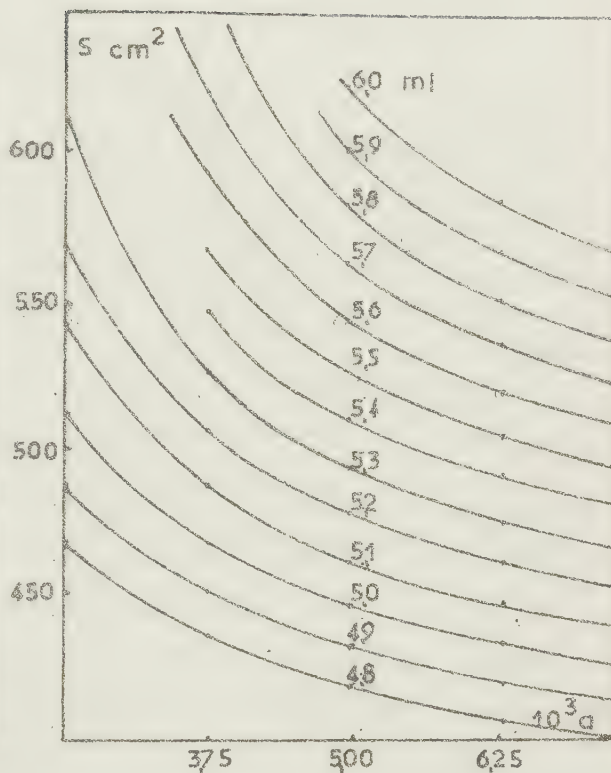


Figure III-6 b.

Les surfaces ont été mesurées comme précédemment et on a tracé les courbes (fig. III-6 a et b) $S = f(a)$ où a est le nombre de moles de H_2gly^+ à l'état initial. Cette famille de courbes possède les mêmes caractéristiques que celle obtenue lors de la détermination $pCu = f(pH)$.

TABLEAU III - 2 .

Fonction $p_{\text{gly}} = f(pH)$ du système cuivre-glycine dans NaClO_4 0,15 M. 25°C

Surface potentiométrique				Calcul			
pH	pgly	pH	pgly	pH	pgly	pH	pgly
1,85	9,79	2,83	8,30	1,81	9,81	2,95	8,13
1,94	9,63	2,90	8,22	2,02	9,45	3,03	8,04
2,04	9,44	2,97	8,14	2,27	9,05	3,12	7,96
2,13	9,28	3,04	8,04	2,33	8,95	3,21	7,84
2,23	9,12	3,12	7,92	2,38	8,88	3,30	7,74
2,34	8,94	3,22	7,81	2,43	8,81	3,45	7,60
2,39	8,90	3,32	7,71	2,48	8,74	3,60	7,45
2,45	8,82	3,44	7,58	2,53	8,67	3,81	7,25
2,51	8,74	3,59	7,45	2,58	8,60	4,03	7,04
2,57	8,65	3,74	7,34	2,65	8,50	4,26	6,83
2,63	8,56	3,93	7,20	2,72	8,41	4,52	6,60
2,69	8,48	4,14	7,00	2,80	8,31	4,91	6,24
2,76	8,37			2,87	8,22	5,51	5,68
$[\text{Cu}]_t = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$				$[\text{gly}]_t = 5,20 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$			

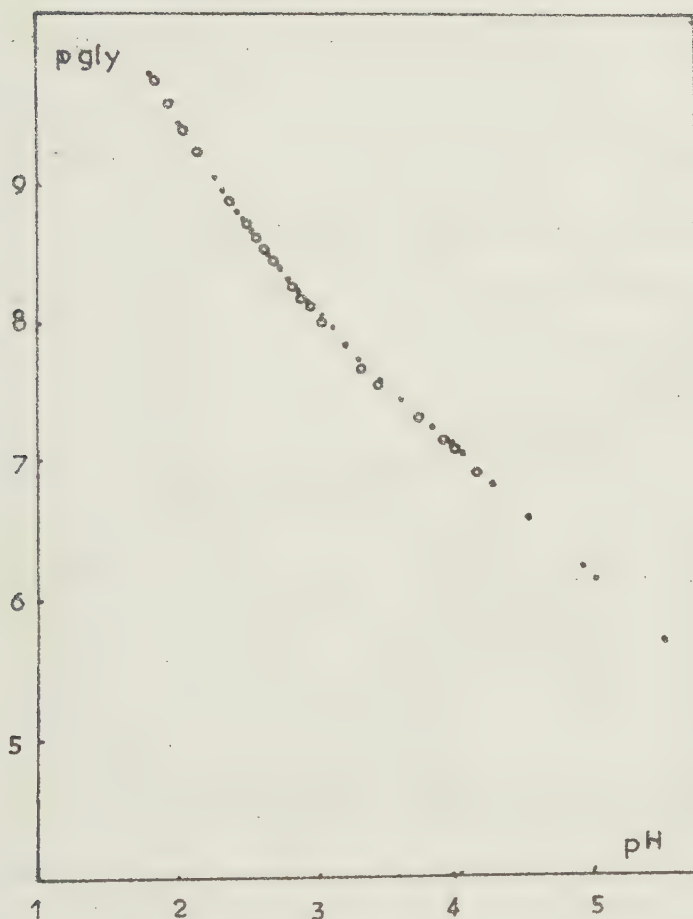


Figure III-7.

○ méthode de la surface
potentiométrique

● calcul

$$\text{gly}_t = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{Cu}_t = 1,302 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

dans 100 ml.

On obtient :

$$p_{\text{H}_2\text{gly}} = p_{\text{H}_2\text{gly}_0} - \frac{\partial S}{\partial [\text{H}_2\text{gly}]_t} \quad (\text{III-13})$$

D'autre part, les constantes d'ionisation K_1^{H} et K_2^{H} de la glycine permettent d'écrire :

$$p_{\text{gly}} = p_{\text{H}_2\text{gly}} + pK_1^{\text{H}} + pK_2^{\text{H}} - 2pH \quad (\text{III-14})$$

et par conséquent d'après III-13 et III-14, on peut calculer la fonction :

$$p_{\text{gly}} = f(\text{pH}).$$

Les couples de valeurs p_{gly} , pH figurent dans le tableau III-2 et sont représentés figure III-7.

III. 2.3. - Calcul de la concentration en anion glycinate.

Le nombre d'ions H^+ neutralisables au cours du dosage de la solution 1 : 0,25, par exemple, est :

$$[H]_t - B = 2[H_2gly] + [Hgly] + [H] \quad (III-16)$$

$[H]_t$ = Concentration totale d'acide perchlorique et de glycine

B = Concentration totale de base ajoutée

$[H_2gly]$ = Concentration de l'ion glycinium

$[Hgly]$ = Concentration du zwitterion.

On en tire :

$$[gly] = \frac{[H]_t - (B + [H])}{\frac{[H]}{K_1^H} + \frac{2[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H}} \quad (III-17)$$

III. 2.4. - Etude de la variation du nombre de particules.

Soit $N = a + b + h$ le nombre de moles de glycine sous les trois formes, d'ions ${}^0Cu^{2+}$ et ${}^0H^+$ à l'état initial. En un point de la courbe de neutralisation il deviendra $N = a + b + h + \text{nombre de particules formées}$.

Pour déterminer les nombres de particules, nous avons neutralisé (fig. III-8) le même nombre de molécules de Cu^{2+} et de glycine, mais dans des volumes variables (25, 50, 75 225 ml) et de force ionique constante 0,15. On a une nouvelle famille de droites en portant S en fonction de $\log V$ (V volume exprimé en litres).

Pour la courbe 1 : 0,25 dans 100 ml, que l'on retrouve dans les deux précédentes séries de mesure, nous avons obtenu expérimentalement : $N_o - N_e = 4,45 \cdot 10^{-3}$ moles où

N_o : nombre de moles à l'état initial.

N_e : nombre de moles au point d'équivalence.

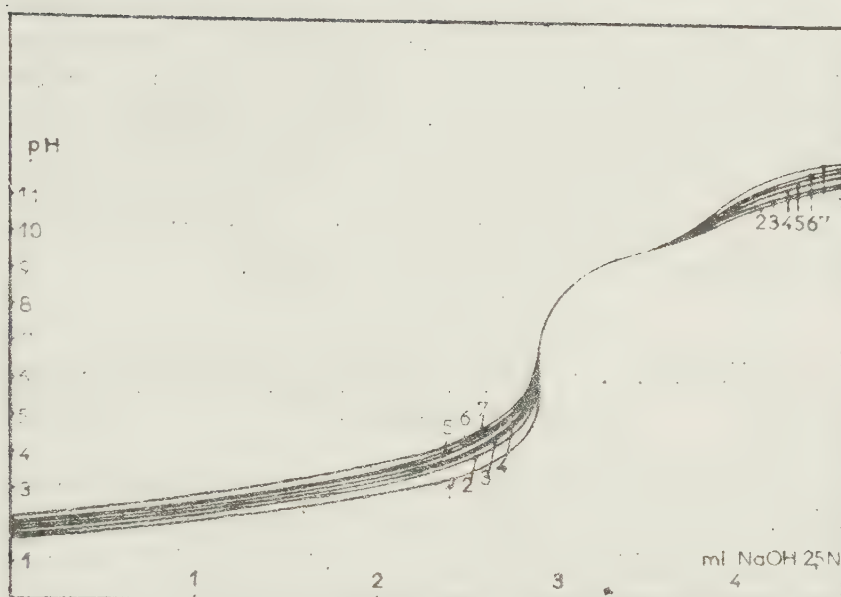


Figure III - 8.

Courbes de neutralisation pour la détermination de $N' = f(\text{pH})$

$$\text{gly}_t = 5,206 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{Cu}_t = 1,301 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{HClO}_4 = 4,73 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Courbe	1	2	3	4	5	6	7
V_o	25	50	75	100	125	150	225

On a pu également déterminer la fonction $N - N_o = f_N(\text{pH})$ pour $N_e < N < N_o$. D'autre part, entre le pH du point d'équivalence et pH 10 toutes les courbes de neutralisation de la figure III-8 sont confondues. Le nombre de particules reste donc inchangé dans cette région (dans nos conditions opératoires).

III. 2.5. - Comparaison des résultats obtenus par la méthode de la surface potentiométrique avec ceux déduits des méthodes classiques.

III. 2.5.1. - Détermination de pCu.

On a titré la même solution 1 : 0,25 en suivant la variation du potentiel de l'électrode d'amalgame de cuivre comme cela a été décrit

antérieurement (II-2). La comparaison des deux courbes $pCu = f(pH)$ (valeurs du Tableau III-2) de la figure III-4 montre une concordance à $\pm 0,02$ pCu entre pH 1 et 4,5. C'est la région où les courbes $S = f([Cu]_{\text{tot}})$ sont des droites ou presque. Entre les pH 5 et 9, les pentes difficilement mesurables donnent des résultats dispersés. A des pH supérieurs, on a des droites et on peut à nouveau calculer pCu avec une précision acceptable, la concordance entre les deux méthodes est cependant légèrement moins bonne qu'en milieu acide.

III. 2.5.2. - Détermination de la concentration en anion glycine.

Les deux fonctions $p\text{gly} = f(pH)$ sont représentées sur la figure III-7. Il y a coïncidence des résultats au début et en fin de neutralisation avec un écart maximum de 0,03 $p\text{gly}$ dans la zone de pH 2,5 - 3,5.

III. 2.5.3. - Détermination de la variation du nombre de particules.

Nous avons obtenu expérimentalement $N_o - N_e = 4,45.10^{-3}$ moles.

A l'état initial :

$$N_o = a_o + b_o + h_o \quad \text{où} \quad \begin{aligned} a_o &= 5,206.10^{-3} \text{ moles} \\ b_o &= 1,301.10^{-3} \text{ moles} \\ h_o &= 1,88.10^{-3} \text{ moles} \end{aligned}$$

Au point d'équivalence :

$$N_e = a_e + b_e + h_e + \text{cuivre complexé} \quad \text{où} \quad h_e = b_e = 0.$$

Si on admet que le chélate $Cu\text{gly}_2$ est entièrement formé au point d'équivalence :

$$a = \frac{a_o}{2} \quad \text{cuivre complexé} = b_o.$$

pour le rapport 1 : 0,25. On a alors trouvé $N_o - N_e = 4,49.10^{-3}$ moles.

Ceci confirme le résultat de l'examen des courbes de dosages dans les mesures de pCu et $p\text{gly}$.

III. 2.6. - Calcul des constantes de stabilité.

1) Force ionique 0,15: - D'après les mesures précédentes, on connaît pour un pH donné les potentiels p_{gly} et p_{Cu} . La fonction de formation de LEDEN (77) sans approximation, déjà utilisée par J. LEBEVRE s'écrit :

$$F(gly) = \frac{[Cu \text{ chélaté}]}{[Cu] \cdot [gly]} \quad (III-18)$$

soit

$$F(gly) = \frac{[Cu]_t - [Cu]}{[Cu] \cdot [gly]} = \frac{[Cu gly] + [Cu gly_2]}{[Cu] \cdot [gly]}$$

et

$$F(gly) = \beta_1 + \beta_2 [gly] \quad (III-19)$$

La méthode de LEDEN se trouve ainsi généralisée par la suppression des approximations successives. On porte $F(gly)$ en fonction de $[gly]$ (valeurs du Tableau III-3). La courbe représentative est une droite (fig. III-9) d'où l'on déduit :

$$\log \beta_1 = 8,18 \pm 0,02 \quad \log \beta_2 = 15,02 \pm 0,02.$$

La droite obtenue est une preuve supplémentaire de l'existence des deux chélates successifs pour des pH compris entre 2 et 7. Par ailleurs, l'aspect de la courbe III-9 ne peut ni confirmer ni infirmer l'existence des complexes acides puisque la droite représente l'équilibre entre $Cu gly^+$ et $Cu gly_2$ qui a lieu en dehors du domaine de stabilité de ces espèces.

2) Force ionique 1. - On a repris les mesures précédentes en milieu $NaClO_4$ M. Les fonctions $p_{Cu} = f(pH)$ et $p_{gly} = f(pH)$ permettent à nouveau la mise en évidence des deux chélates successifs pour des pH compris entre 2 et 7, et la mesure des constantes de stabilité β_1 et β_2 .

KEEFER (68) et FLOOD (46) avaient trouvé un troisième complexe $Cu gly_3^-$ en milieu KNO_3 0,5 et 1 M. Sa formation n'apparaissait que pour un rapport $[gly]_t : [Cu]_t$ supérieur à 300. Or, la famille de courbes à concentration en glycine variable ne montre pas de déplacement

TABLEAU III - 3 .

Calcul de la fonction $F(\text{gly}) = f(\text{gly})$ pour la détermination des constantes de stabilité du système cuivre-glycine . NaClO_4 0,15 M . 25°C.

pH	pCu	pgly	[gly] mole/l.	F (gly)
2,48	2,01	8,79	$1,62 \cdot 10^{-9}$	$2,02 \cdot 10^8$
2,53	2,02	8,71	1,95. -	1,89. -
2,58	2,03	8,65	2,24 -	1,78. -
2,65	2,05	8,55	2,82 -	1,64. -
2,72	2,06	8,47	3,39 -	1,46 -
2,80	2,12	8,33	4,67 -	1,67 -
2,87	2,14	8,34	4,57 -	1,75 -
2,95	2,16	8,19	6,45 -	1,37 -
3,03	2,18	8,11	7,75 -	1,23 -
3,12	2,26	8,02	9,55 -	1,41 -
3,21	2,32	7,91	$1,23 \cdot 10^{-8}$	1,39 -
3,30	2,38	7,81	1,55 -	1,36 -
3,45	2,55	7,66	2,19 -	1,65 -
3,60	2,65	7,51	3,10 -	1,75 -
3,80	2,87	7,31	4,90 -	1,77 -
4,03	3,12	7,11	7,75 -	2,08 -
4,26	3,50	6,86	$1,38 \cdot 10^{-7}$	2,91 -
4,52	3,90	6,60	2,50 -	4,10 -
4,91	4,45	6,26	5,50 -	6,67 -
5,51	5,45	5,71	$1,95 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^9$

$$[\text{Cu}]_t = 1,302 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$$

$$[\text{gly}]_t = 5,206 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$$

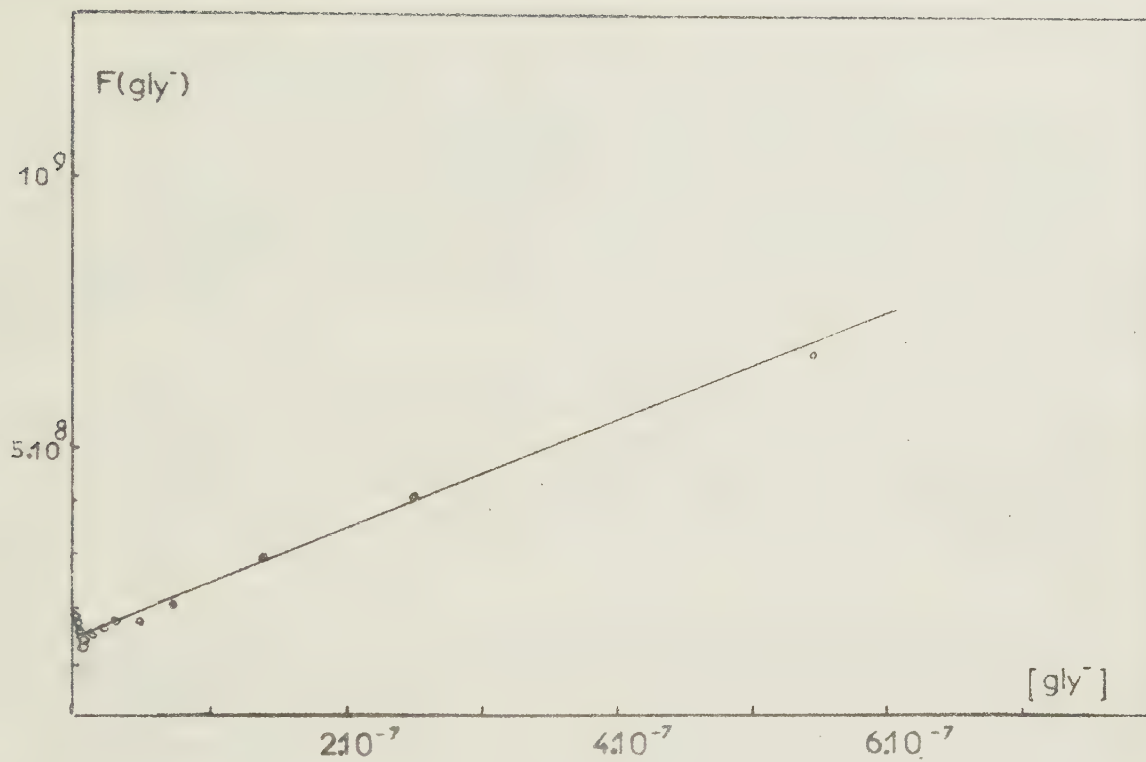


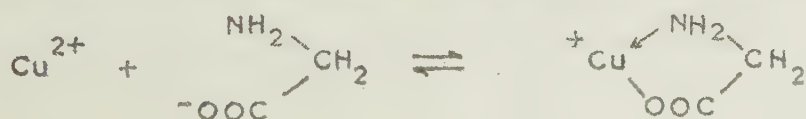
Figure III - 9.

du point d'équivalence, à ce pH, $[\text{Cu gly}_3]$ 1 % du cuivre total.

En résumé, nous avons obtenu les résultats suivants :

pH	t°C	NaClO ₄	pK ₁ ^H	pK ₂ ^H	log β ₁	log β ₂
2 à 7	25	0,15 M	9,62	2,44	8,18 ± 0,02	15,02 ± 0,02
-	-	1 M	9,75	2,455	8,33 ± 0,02	15,20 ± 0,02

L'examen des constantes montre que la variation de force ionique ne produit pas d'effet marqué sur les constantes d'ionisation de la glycine. Par contre, l'accroissement de la force ionique déplace l'équilibre :



au profit du chélate monopositif, mais a très peu d'influence sur la seconde constante.

III. 3. Etude du système cuivre-acide glycolique.

Ce système a déjà été étudié par LEFEBVRE à l'aide de la surface potentiométrique. Nous avons cependant repris la même étude car nos conditions opératoires, en particulier la température, ne sont pas identiques à celles de cet auteur.

On sait qu'en opérant à pH croissant le cuivre est d'abord lié à une puis à deux molécules d'acide glycolique et qu'en milieu alcalin il existe des espèces plus condensées en cuivre à 1,25 et 2 OH/Cu ; le domaine de ces complexes hydroxylés se trouve à des pH nettement supérieurs à ceux des complexes simples.

Nous nous sommes borné ici à la détermination de la fonction $pCu = f(pH)$ au cours de la formation des complexes successifs en milieu acide entre pH 2 et 5. Nous négligerons dans ce domaine la formation des complexes hydroxylés et calculerons la fonction $pAG = f(pH)$ directement d'après la mesure du pH et la quantité de soude ajoutée en utilisant les relations classiques. De la connaissance des deux fonctions, nous déduirons aisément les constantes de stabilité β_1 et β_2 des deux chélates simples $CuAG^+$ et $CuAG_2$.

III. 3. 1. - Etude de la variation de la concentration en cuivre.

Opérant comme précédemment, nous avons titré par de la soude des solutions contenant (Tableau III-4) la même quantité d'acide glycolique et d'acide perchlorique et des quantités variables de cuivre. On avait suffisamment ajouté d'acide fort pour qu'initialement les ions cuivriques soient entièrement libres.

TABLEAU III - 4 .

Composition des solutions : $NaClO_4$ M à 25° C.

Courbe n°	$[AG]_t$	$[Cu]_t$	$[HClO_4]_t$	V = 100 ml
1	$6 \cdot 10^{-2} m/l$	0	$2 \cdot 10^{-2} m/l$	
2	-	$10^{-2} m/l$	-	
3	-	$2 \cdot 10^{-2} m/l$	-	
4	-	3.	-	
5	-	4.	-	
6	-	5.	-	
7	-	6.	-	

Il s'ensuit que le pH initial de toutes ces solutions est le même. Les courbes de neutralisation (fig. III-10) sont d'autant plus déplacées vers les pH faibles par rapport à la courbe de neutralisation de l'acide glycolique seul que la concentration en cuivre est plus grande. Leur allure très différente de celle du système cuivre-glycine, ce qui s'explique par la différence des constantes d'ionisation et surtout la faible stabilité des glycolates en comparaison des glycinates.

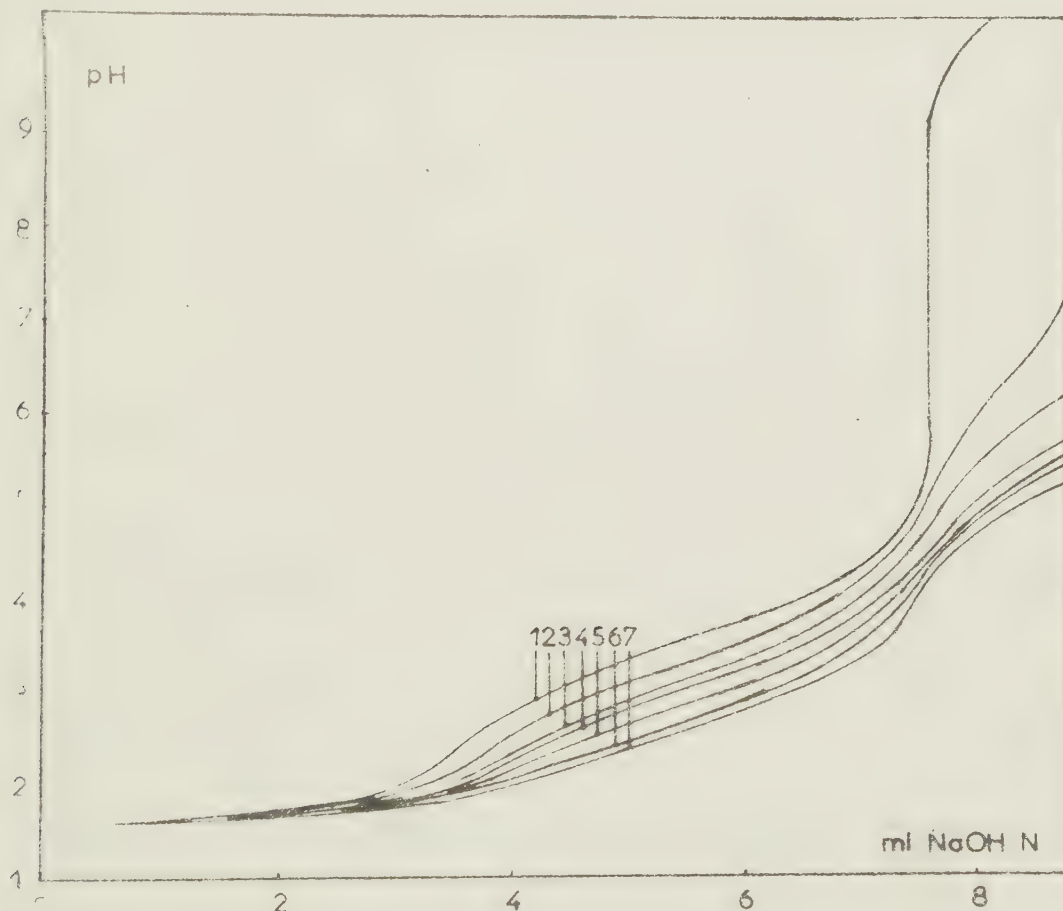


Figure III - 10.

Courbes de neutralisation pour la détermination de $pCu = f(pH)$

(Composition des solutions dans le tableau III-4).

TABLEAU III - 5.

Détermination de la fonction $pCu = f(pH)$ par la surface potentiométrique.
Système cuivre-acide glycolique. $NaClO_4$ M, $25^\circ C$. $[AG]_t = 7,81 \cdot 10^{-2} m/l$.

$$[Cu]_t : [AG]_t = 1 : 6$$

$$[Cu]_t : [AG]_t = 3 : 6.$$

pH	pCu	pH	pCu	pH	pCu	pH	pCu
1,75	1,98	3,29	2,74	1,75	1,48	2,85	1,87
1,87	2,01	3,45	2,83	1,85	1,51	2,99	1,93
2,03	2,05	3,58	2,93	1,98	1,53	3,14	2,01
2,22	2,12	3,73	3,02	2,12	1,57	3,32	2,09
2,43	2,22	3,90	3,10	2,26	1,61	3,50	2,19
2,62	2,30	4,12	3,17	2,42	1,66	3,72	2,55
2,83	2,43	4,39	3,23	2,57	1,72	4,00	3,60
2,98	2,52	4,90	3,28	2,70	1,80		

TABLEAU III - 6.

Fonction calculée $pAG = f(pH)$ du système cuivre-acide glycolique. $NaClO_4$ M, $25^\circ C$. $[AG]_t = 7,81 \cdot 10^{-2} mole/l$.

$$[Cu]_t : [AG]_t = 1 : 6$$

$$[Cu]_t : [AG]_t = 3 : 6$$

pH	pAG	pH	pAG	pH	pAG	pH	pAG
1,75	3,03	3,29	1,74	1,58	3,22	2,70	2,29
1,87	2,91	3,45	1,65	1,655	3,15	2,85	2,19
2,03	2,765	3,58	1,585	1,75	3,07	2,99	2,11
2,22	2,58	3,73	1,52	1,85	2,97	3,14	2,02
2,43	2,38	3,90	1,465	1,98	2,85	3,32	1,93
2,62	2,23	4,12	1,395	2,12	2,73	3,50	1,84
2,83	2,06	4,39	1,34	2,26	2,62	3,72	1,77
2,98	1,95	4,90	1,30	2,42	2,49	4,00	1,68
3,15	1,83			2,57	2,38	4,44	1,61

Les surfaces sous chaque courbe de neutralisation sont mesurées pour chaque quantité de soude ajoutée. De la mesure des pentes $\partial S / \partial a$, on déduit la fonction $pCu = f(pH)$ pour les deux compositions 1:6 et 3:6. (Tableau III-5 et figure III-11).

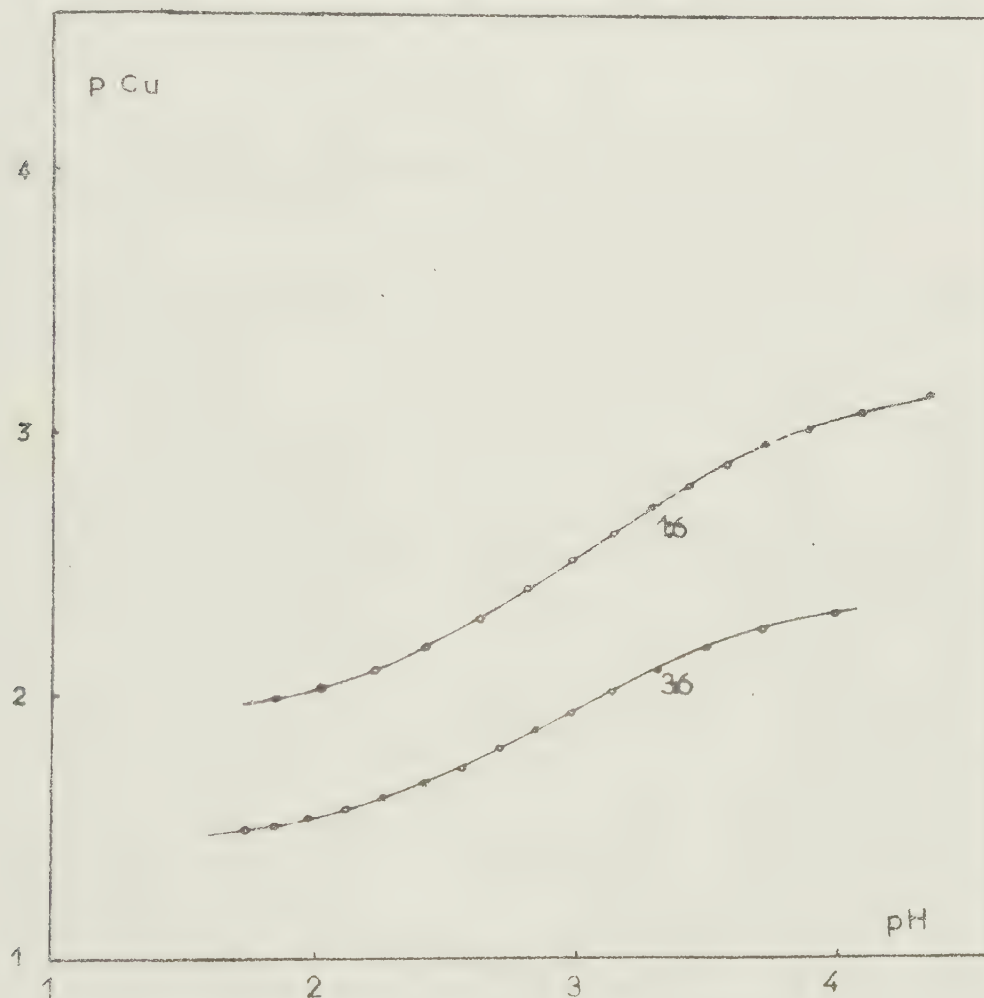


Figure III - 11.

Courbe représentative de la fonction $pCu = f(pH)$: résultats du tableau III-5.

III. 3.2. - Etude de la variation de la concentration en anion glycolate.

Nous déduisons cette variable (valeurs du Tableau III-6) de la mesure du pH et de la quantité de soude ajoutée, à l'aide de la relation :

$$[AG] = \frac{10^{-3,62}}{[H]} \left[[H]_t - (B + [H]) \right] \quad (III-20)$$

III. 3.3. - Détermination des constantes de stabilité des espèces $Cu AG^+$ et $Cu AG_2$.

Pour un même pH, nous possédons les concentrations des constituants Cu^{2+} et AG^- . La fonction de formation de LEDEN déjà utilisée s'écrit à nouveau :

$$F(AG) = \frac{[Cu]_t - [Cu]}{[Cu] \cdot [AG]} = \beta_{01} + \beta_{02} [AG] \quad (III-21)$$

Les valeurs de cette fonction (Tableau III-7) calculées pour les rapports 3:6 et 1:6 sont représentées sur la figure III-12. Les points s'alignent sensiblement sur une droite dont la pente et l'intersection avec l'axe $F(AG)$ permet d'obtenir les valeurs de β_{01} et β_{02} .

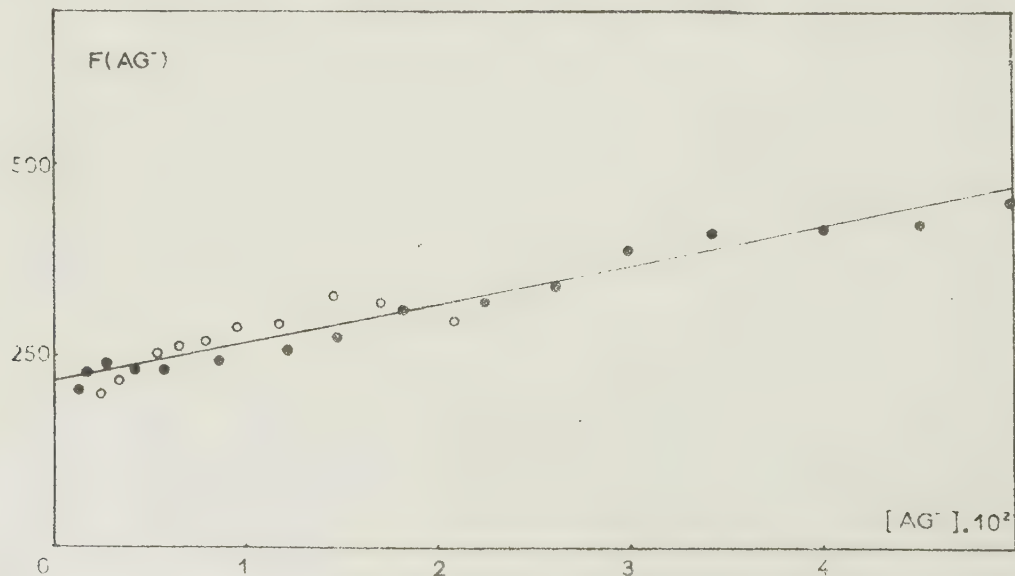


Figure III - 12.

● rapport 1 : 6
○ rapport 3 : 6

TABLEAU III - 7 .

Fonction $F(AG) = f([AG])$ du système cuivre-acide glycolique

Rapport $[Cu]_t = [AG]_t = 1 : 6$

Rapport $[Cu]_t = [AG]_t = 3 : 6$

$F(AG)$	$[AG]$	$F(AG)$	$[AG]$
$2,05.10^{-2}$	$1,23.10^{-3}$ mole/l.	$1,97.10^{-2}$	$2,41.10^{-3}$ mole/l.
2,30 -	1,72 -	2,12 -	3,25 -
2,41 -	2,62 -	2,24 -	4,18 -
2,35 -	4,19 -	2,55 -	5,17 -
2,40 -	5,85 -	2,64 -	6,43 -
2,43 -	8,73 -	2,70 -	7,77 -
2,56 -	$1,11.10^{-2}$	2,90 -	9,50 -
2,74 -	1,48 -	2,92 -	$1,18.10^{-2}$
3,12 -	1,82 -	3,32 -	1,43 -
3,22 -	2,25 -	3,22 -	1,70 -
3,42 -	2,61 -	2,96 -	2,08 -
3,90 -	3,00 -	$[AG]_t = 7,81.10^{-2}$ mole/l. $pK_1^H = 3,62$ $NaClO_4$ M , 25°C.	
4,10 -	3,43 -		
4,08 -	4,03 -		
4,20 -	4,54 -		
4,32 -	5,02 -		

Nous avons rassemblé sur le Tableau III-8, comparativement à ceux de la littérature, les résultats que nous avons obtenus par la méthode de BJERRUM et celle de la surface potentiométrique ; ce sont ces derniers que nous avons adoptés dans l'étude du mixte cuivre-acide glycolique-glycine figurant au prochain paragraphe.

TABLEAU III - 8 .

Résultats relatifs au système : cuivre-acide glycolique.

Auteurs	Conditions	pK_1^H	$\log \beta_{C1}$	$\log \beta_{C2}$
S. FRONAEUS(50)	$NaClO_4$ M 20°C	3,63	2,34	3,70
J. LEFEBVRE(79)	$NaClO_4$ M 20°C	3,35	1,98	3,79
Nos valeurs :				
surf. pot.	$NaClO_4$ M 25°C	3,62	2,36	3,70
BJERRUM :	$NaClO_4$ M 25°C	3,62	2,27	3,86

III. 4. - Etude du système cuivre-acide glycolique-glycine.

III. 4.1. - Etude spectrophotométrique.

Nous indiquerons d'abord, très brièvement, les résultats d'une étude spectrophotométrique préliminaire que nous avons faite sur ce système afin de savoir si, d'une façon qualitative tout au moins, l'existence d'un chélate mixte pouvait être révélée par l'examen des spectres d'absorption.

Si les deux chélates successifs de la glycine avec l'ion Cu^{2+} sont en équilibre en solution à l'exclusion de toute autre espèce absorbante, ils présentent un point isosbestique : $\lambda_i = 707 m\mu$ et $\epsilon_i = 31$ (fig. III-13). On ajoute à une telle solution des quantités croissantes d'acide glycolique en maintenant le pH constant (pH = 5,00). On observe à cette longueur d'onde une augmentation de la densité optique. De la même façon, nous avons ajouté à pH constant des quantités croissantes à la fois de glycine et d'acide glycolique. L'augmentation est supérieure à celle observée dans l'essai précédent. Pour le rapport $[Cu]_t : [AG]_t : [gly]_t = 1 : 10 : 10$ à pH 5,00 le coefficient d'extinction moléculaire moyen est $\bar{\epsilon} = 34$ (fig. III - 13).

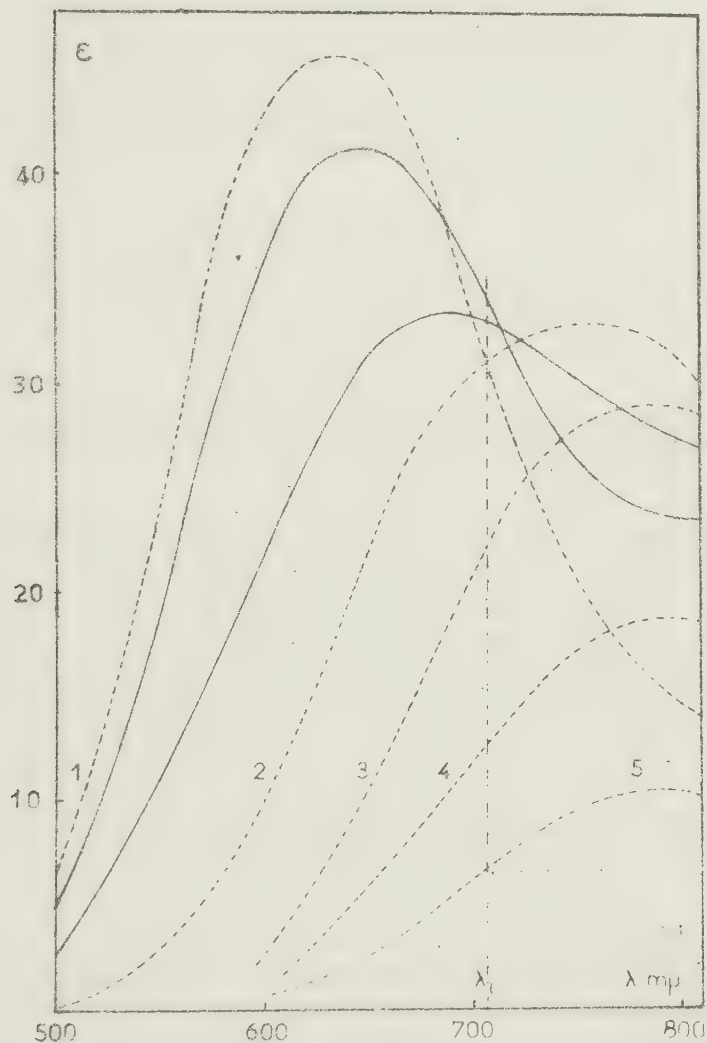


Figure III - 13.

- Courbe 1 - Spectre $\epsilon = f(\lambda)$ de $(\text{glycinate})_2\text{Cu}$
 2 - Spectre $\epsilon = f(\lambda)$ de $(\text{glycinate})_2\text{Cu}^+$
 3 - Spectre $\epsilon = f(\lambda)$ de $(\text{glycolate})_2\text{Cu}$
 4 - Spectre $\epsilon = f(\lambda)$ de $(\text{glycolate})_2\text{Cu}^+$
 5 - Spectre $\epsilon = f(\lambda)$ de Cu^{2+}
 6 - Spectre $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ de la solution de composition cuivre:acide
 glycolique : glycine 1 : 16 : 4 à pH 5,00.
 7 - Spectre $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ de la solution de composition 1 : 10 : 10 à
 pH 5,00.

Cette variation indique que les ions Cu^{2+} ne sont plus entièrement liés à la glycine. Or, les chélates cuivriques de l'acide glycolique absorbent moins ($\epsilon_1 = 12$, $\epsilon_2 = 22$) que les deux glycinates de cuivre ($\epsilon_i = 31$). Cette anomalie ne peut vraisemblablement s'expliquer que par l'apparition d'une nouvelle individualité dans laquelle l'ion Cu^{2+} est chélaté à la fois par l'acide glycolique et la glycine, individualité qui absorbe plus que toutes les autres à cette longueur d'onde.

Le trop grand nombre d'espèces en équilibre absorbant dans cette région du spectre ne permet cependant pas d'effectuer une étude quantitative par spectrophotométrie.

III. 4.2. - Etude de la variation de la concentration en anion glycolate.

On neutralise par de la soude titrée une série de solutions contenant le même nombre de moles de glycine, d'ions H^+ et Cu^{2+} et des quantités variables (a moles) d'acide glycolique dans 100 ml en milieu NaClO_4 M à 25°C . Ainsi, au départ, toutes les solutions ont même pH et les ions Cu^{2+} sont entièrement libres. Le pH initial est en outre tel que la glycine se trouve sensiblement tout entière sous la forme protonique.

Les différents constituants des solutions sont dans les rapports : $[\text{Cu}]_t : [\text{AG}]_t : [\text{gly}]_t = 1 : 0 : 1, 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1, 1 : 3 : 1, 1 : 4 : 1$.

Les points d'équivalence a, b, c, d, e, (fig. III-14) correspondent à la neutralisation d'un OH par mole d'agent chélatant. Le pH du début de précipitation de l'hydroxyde croît lorsque la concentration initiale en acide glycolique augmente. On mesure sous chacune des courbes les surfaces potentiométriques $S = f(a)$ (fig. III-15 a et b). Les courbes de neutralisation 1 et 2 de la figure III-14 montrent que l'hydroxyde cuivrique précipite pour des volumes v inférieurs à celui nécessaire pour atteindre le point d'équivalence c de la courbe 3. Les courbes $S = f(a)$ ne peuvent alors être entièrement tracées à partir du volume de soude qui entraîne la précipitation de la solution 1.

Considérons la courbe 3 correspondant à la composition 1:2:1 et mesurons la pente $\partial S / \partial a$ des courbes des figures III-15 a et b pour $1,5 < \text{pH} < 5,0$.

$$\text{Nous avons : } p_{\text{HAG}} - p_{\text{HAG}_0} = - \frac{\partial S}{\partial a} \quad (\text{III-22})$$

a = nombre de moles d'acide glycolique initial.



Figure III - 14.

Courbe de neutralisation pour la détermination de $pAG = f(pH)$.

Courbe n°	$[Cu]_t$	$[AG]_t$	$[gly]_t$	$[HClO_4]_t$	en mole/l.
1	$1,30 \cdot 10^{-2}$	0	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,784 \cdot 10^{-2}$	-
2	1,30	$1,30 \cdot 10^{-2}$	1,30	1,784	-
3	1,30	2,60	1,30	1,784	-
4	1,30	3,90	1,30	1,784	-
5	1,30	5,20	1,30	1,784	-

----- précipitation de l'hydroxyde

V = 100 ml.

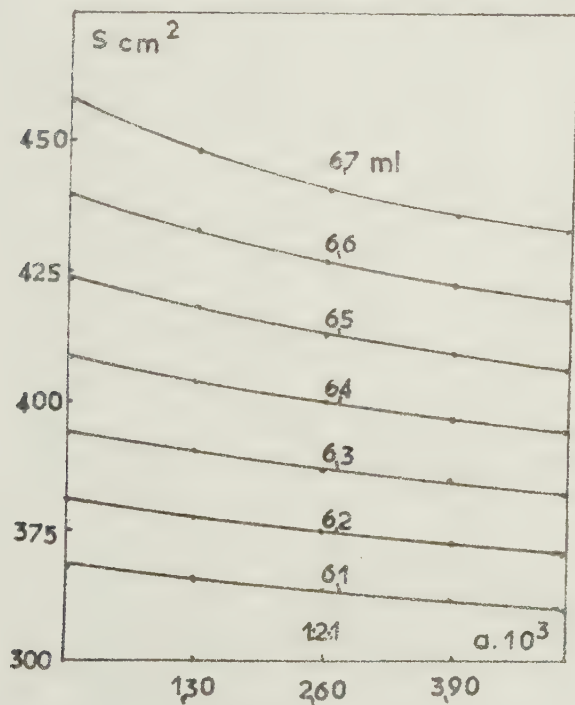


Figure III - 15 a.

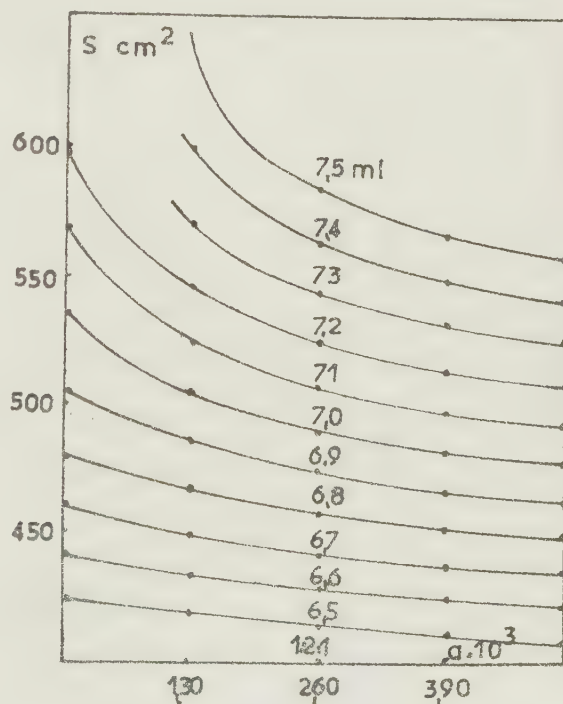


Figure III - 15 b.

Il vient :

$$p \text{ AG} = p \text{ HAG}_o - \frac{\partial S}{\partial a} - pH + pK_1^H \quad (\text{III-23})$$

Ce qui nous permet de représenter (fig. III-16) les points figuratifs (Tableau III-8) de la fonction :

$$p \text{ AG} = f(pH)$$

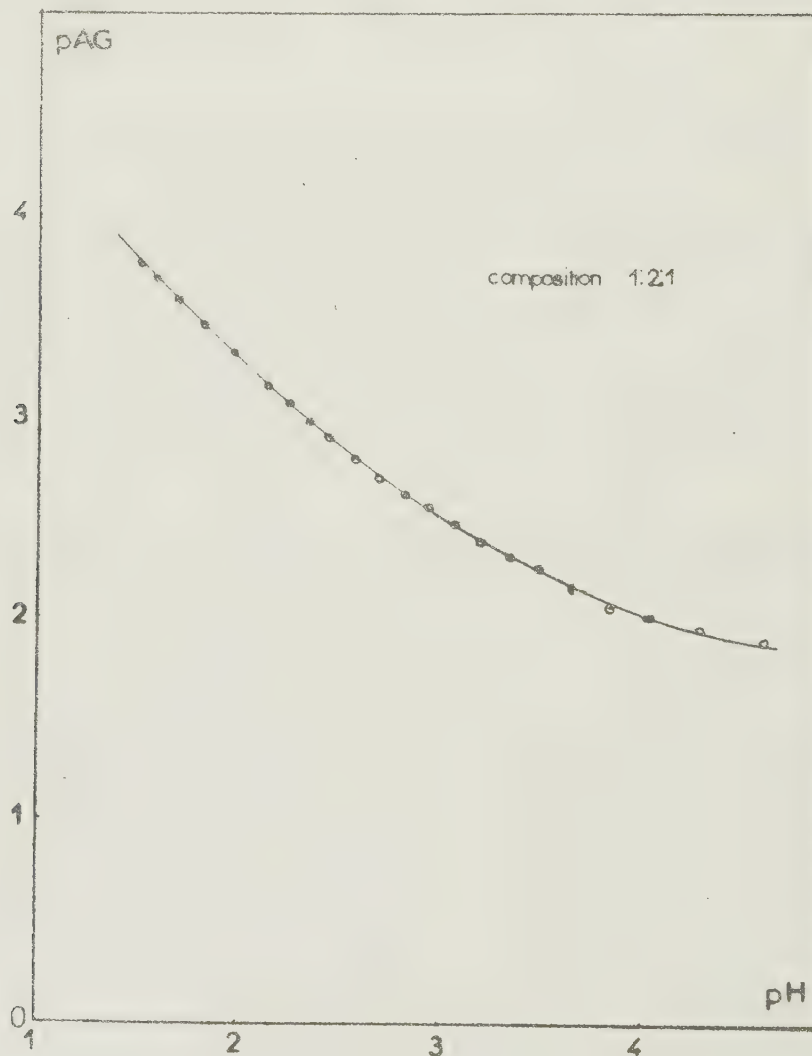


Figure III - 16.

TABEAU III-8

Détermination par la surface potentiométrique de $pAG = f(pH)$ du système : cuivre-acide glycolique-glycine dans $NaClO_4$ M à 25°C.

pH	pAG	pH	pAG
1,51	3,75	2,96	2,54
1,59	3,68	3,09	2,46
1,70	3,57	3,22	2,37
1,83	3,44	3,36	2,30
1,98	3,31	3,51	2,25
2,15	3,14	3,67	2,14
2,25	3,05	3,85	2,04
2,35	2,96	4,04	2,02
2,45	2,88	4,29	1,97
2,59	2,77	4,60	1,88
2,71	2,69	5,00	1,81
2,83	2,60	5,74	1,31
Rapport $[Cu]_t / [AG]_t / [gly]_t = 1 : 2 : 1$ $[Cu]_t = 1,30.10^{-2}$ mole/l.			

TABEAU III-9.

Détermination de $pgly = f(pH)$ par la surface potentiométrique ou calculée à l'aide de : $pAG = f(pH)$ du système : cuivre-acide glycolique-glycine dans $NaClO_4$ M à 25°C.

Surface potentiométrique		Calcul	
pH	pgly	pH	pgly
1,39	11,26	2,60	9,26
1,43	11,18	2,80	8,98
1,50	11,06	3,00	8,74
1,59	10,90	3,20	8,51
1,69	10,70	3,40	8,33
1,82	10,48	3,60	8,14
1,96	10,24	3,80	7,98
2,14	9,96	4,00	7,86
2,35	9,63	4,20	7,74
2,56	9,34	4,40	7,66
2,78	9,04	4,60	7,53
3,03	8,73		
3,29	8,40		
3,59	8,22		
3,92	8,01		
4,35	7,76		
5,00	7,24		
Rapport $[Cu]_t / [AG]_t / [gly]_t = 1 : 2 : 1$ $[Cu]_t = 1,30.10^{-2}$ mole/l.			

III. 4.3. - Etude de la variation de la concentration en anion glycine.

III. 4.3.1. - A l'aide de la surface potentiométrique.

La concentration en glycine libre a été déterminée à partir de la neutralisation (fig. III-17) de solution où les rapports des constituants varient de $[Cu]_t : [AG]_t : [gly]_t = 1 : 2 : 0$ à $1 : 2 : 8$. Pour avoir un pH initial identique, il a fallu ajouter des quantités d'acide perchlorique différentes. La composition de ces solutions figure en légende de la figure III-17.

En désignant par b le nombre de moles de glycine sous forme H_2gly^+ et en mesurant la pente des courbes $S = f(b)$, nous avons :

$$p H_2gly - p H_2gly_0 = - \frac{\partial S}{\partial b} \quad (III-13)$$

soit :

$$p gly = p H_2gly_0 - \frac{\partial S}{\partial b} - 2 p H + p K_1^H + p K_2^H \quad (III-14)$$

K_1^H et K_2^H sont les constantes d'ionisation de la glycine dans $NaClO_4$ M à $25^\circ C$. Ces valeurs, que nous avons déterminées antérieurement, étaient $p K_2^H = 2,45$ et $p K_1^H = 9,75$.

Grâce à ces données, nous avons pu tracer la courbe $p gly = f(pH)$ (valeurs du Tableau III-9) représentée sur la figure III-18 pour le rapport $[Cu]_t : [AG]_t : [gly]_t = 1 : 2 : 1$.

III. 4.3.2. - Calcul de $[gly]$

La concentration en ions H^+ neutralisables au cours du dosage de la solution de composition $1 : 2 : 1$ est :

$$[H]_t - B = 2 [H_2 gly] + [H gly] + \frac{[H]}{K_1^H} + [H] \quad (III-25)$$

On en tire :

$$[gly] = \frac{[H]_t - (B + [H])}{\frac{[H]}{K_2^H} + \frac{2[H]^2}{K_1^H K_2^H}} - [AG] \frac{\frac{[H]}{K_1^H} + \frac{2[H]^2}{K_1^H K_2^H}}{\frac{[H]}{K_2^H} + \frac{2[H]^2}{K_1^H K_2^H}} \quad (III-26)$$

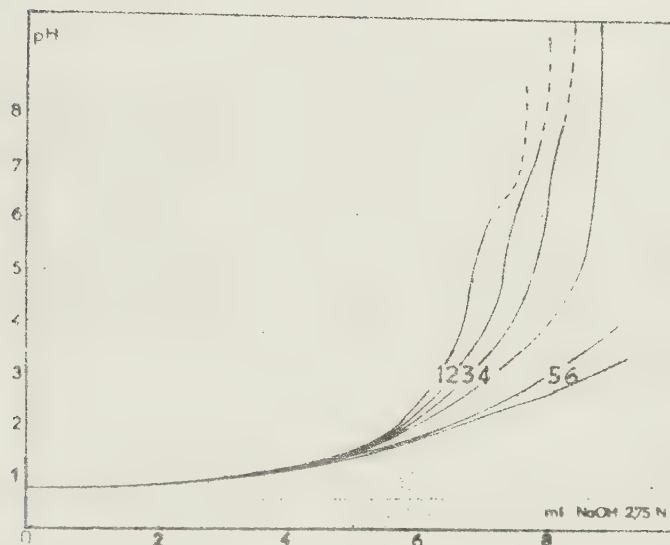


Figure III - 17.

Courbe de neutralisation pour la détermination de $p_{gly} = f(pH)$

Courbe N°	$[Cu]_t$	$[AG]_t$	$[gly]_t$	$[HClO_4]_t$
1	$1,30 \cdot 10^{-2} m/l$	$2,60 \cdot 10^{-2} m/l$	0	$1,654 \cdot 10^{-1} m/l$
2	1,30 -	2,60 -	$6,50 \cdot 10^{-3} m/l$	1,719 -
3	1,30 -	2,60 -	$1,30 \cdot 10^{-2} -$	1,784 -
4	1,30 -	2,60 -	2,60 -	1,914 -
5	1,30 -	2,60 -	5,20 -	2,174 -
6	1,30 -	2,60 -	7,80 -	2,435 -

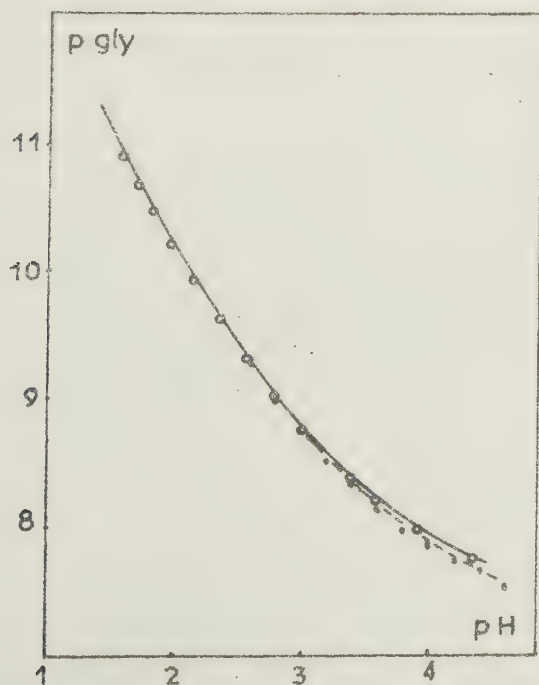


Figure III - 18.

Représentation des
fonctions $p_{gly} = f(pH)$
calculée (●) et
expérimentale (○)

Dans cette relation, la connaissance, à un pH donné, de $[AG]$ est nécessaire pour en déduire la valeur de $[gly]$ correspondante. Nous avons pour cela utilisé la fonction $p\ AG = f(pH)$ établie au paragraphe précédent. La nouvelle fonction $p\ gly = f(pH)$ représentée sur la figure III-18 coïncide jusqu'à pH 3 avec les valeurs obtenues par la surface potentiométrique (valeurs du Tableau III-9). Ensuite, les deux courbes représentatives s'écartent légèrement. Ce sont les valeurs moyennes entre ces deux déterminations que nous avons adoptées pour nos calculs ultérieurs.

III. 4.4. - Détermination de la variation de la concentration en cuivre libre.

III. 4.4.1. - Utilisation de la surface potentiométrique.

Nous avons neutralisé des solutions contenant les constituants : cuivre, acide glycolique, glycine, dans les rapports 0 : 2 : 1, 0,25 : 2 : 1 1,50 : 2 : 1. Chacune contient en outre la même quantité d'acide perchlorique suffisante pour que le cuivre soit initialement entièrement libre. On constate que les courbes de neutralisation de ces solutions sont très voisines les unes des autres et que, par conséquent, la méthode de la surface potentiométrique ne conduit pas à des résultats très précis. Nous avons donc préféré déterminer directement la concentration des ions Cu^{2+} par l'électrode indicatrice.

III. 4.4.2. - Utilisation de l'électrode réversible $Cu(Hg)/Cu^{2+}$.

Nous avons neutralisé par la soude une solution contenant du cuivre, de l'acide glycolique et de la glycine dans le rapport 1 : 2 : 1 et suffisamment d'acide perchlorique pour que le cuivre soit initialement entièrement libre. La mesure simultanée du potentiel de l'électrode à amalgame et du pH, nous a permis de calculer la fonction $pCu = f(pH)$ pour le rapport 1 : 2 : 1 et de la représenter par la courbe de la figure III-19 (Tableau III-10). Celle-ci présente une légère inflexion vers pH 3,2.

TABLEAU III - 10.

Détermination de $pCu = f(pH)$ par l'électrode d'amalgame de cuivre
du système cuivre-glycine-acide glycolique.

pH	pCu	pH	pCu	pH	pCu
1,14	1,89	1,74	1,96	2,93	2,28
1,18	1,89	1,84	1,97	3,05	2,35
1,21	1,90	1,98	1,99	3,17	2,41
1,25	1,91	2,13	2,03	3,30	2,48
1,285	1,92	2,22	2,05	3,43	2,55
1,33	1,93	2,30	2,06	3,54	2,61
1,38	1,93	2,40	2,09	3,69	2,69
1,43	1,93	2,50	2,12	3,87	2,79
1,49	1,94	2,62	2,16	4,01	2,86
1,57	1,94	2,73	2,19	4,23	2,97
1,64	1,96	2,83	2,25	4,43	3,05

Rapport .

$$[Cu]_t / [AG]_t / [gly]_t = 1:2:1$$

$$[Cu]_t = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$$



Figure III - 19.

III. 4.5. - Etude de la variation du nombre de particules.

Soit $N_0 = a_0 + b_0 + c_0 + h$, la somme du nombre de moles de glycine (sous les trois formes) d'acide glycolique, d'ions Cu^{2+} et H^+ à l'état initial, dans le cas où, par exemple, les trois constituants cuivre-acide glycolique-glycine sont dans le rapport 1 : 2 : 1. En un point de la courbe de neutralisation, ce nombre devient :

$N = a + b + c + h$ + le nombre de particules formées.

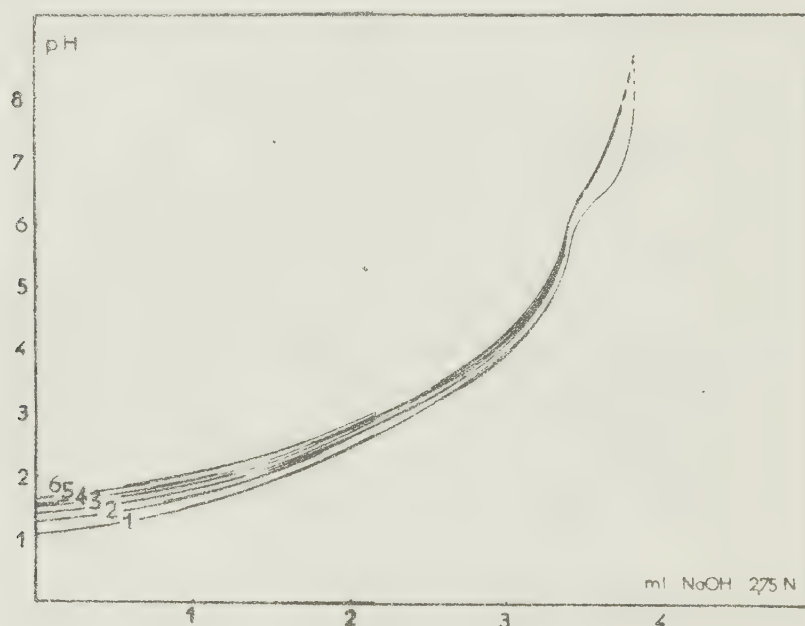


Figure III - 20.

Courbe de neutralisation pour la détermination de $N' = f(\text{pH})$.

Courbe n°	V ml.	Cu_t	AG_t	gly_t	HClO_4_t
1	50	$1,30 \cdot 10^{-3}$ moles	$2,60 \cdot 10^{-3}$ moles	$1,30 \cdot 10^{-3}$ moles	$5,45 \cdot 10^{-3}$ moles
2	75	1,30	2,60	1,30	5,45
3	100	1,30	2,60	1,30	5,45
4	125	1,30	2,60	1,30	5,45
5	150	1,30	2,60	1,30	5,45
6	200	1,30	2,60	1,30	5,45

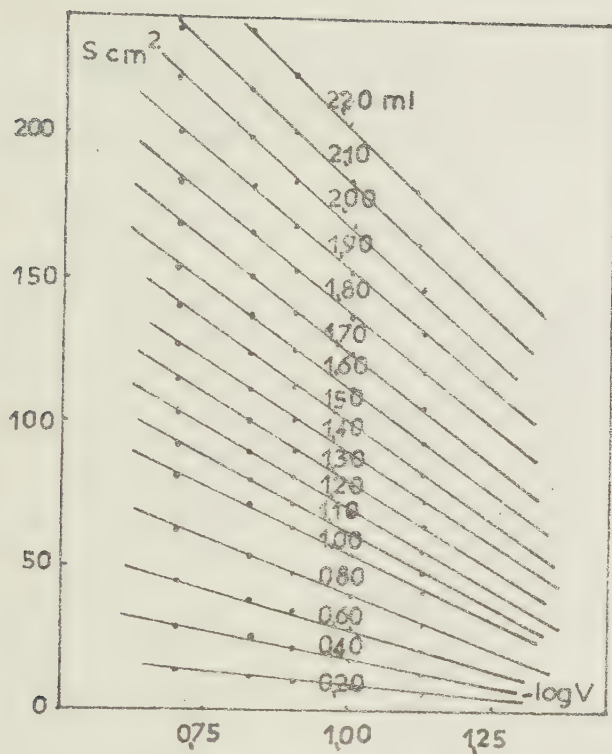


Figure III - 21 a.

Nous avons neutralisé (figure III-20) le même nombre de moles de constituants du système étudié, dissoutes dans des volumes variables (50, 75, 100, 125, 150 et 200 ml.); en milieu NaClO_4 M à 25°C , ce qui nous permet d'obtenir une famille de courbes en portant S en fonction de $\log V$. Ces courbes sont très sensiblement des droites et permettent une détermination facile de $\frac{\partial S}{\partial \log V}$ (fig. III-21 a, b, c) (V exprimé en litres). Connaissant N_o , on en déduit :

$$N = N_o - \frac{\partial S}{\partial \log V} = f(\text{pH}) \quad (\text{III-22})$$

La variation connue du nombre de particules entre le début et la fin d'une réaction donne des

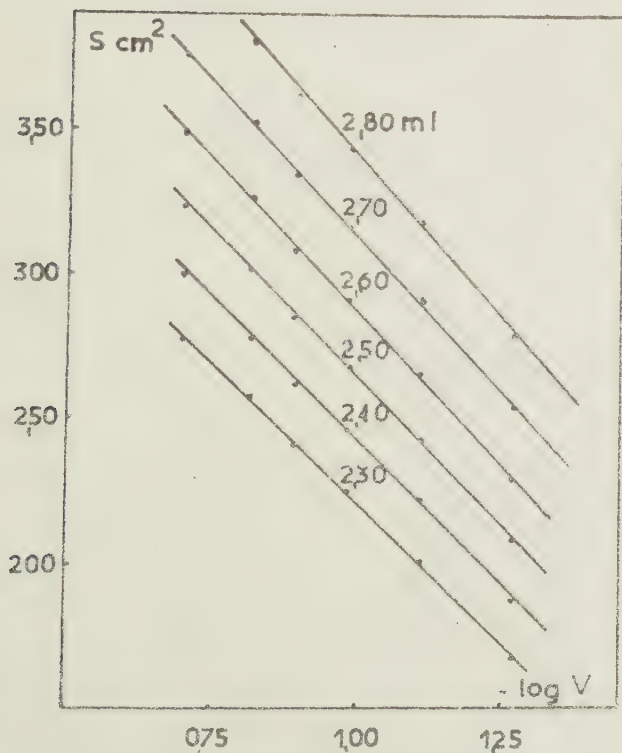


Figure III - 21 b.

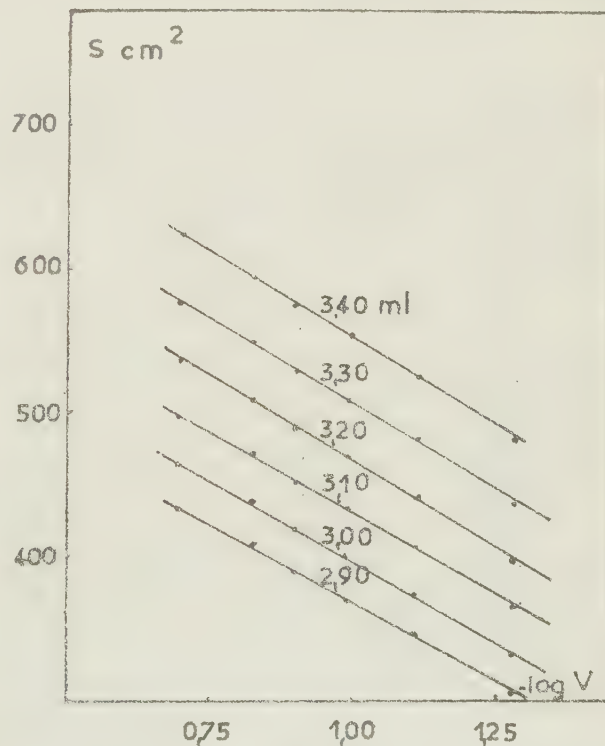


Figure III - 21 c.

TABLEAU III - 11 .

Variation du nombre de particules $N' = f(\text{pH})$ à partir de la surface potentiométrique et calculée selon les différentes hypothèses.

Rapports $[\text{Cu}]_t / [\text{AG}]_t / [\text{gly}]_t = 1 : 2 : 1$ $[\text{Cu}]_t = 1,30 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

Surface potentiométrique		Calcul				
pH	N'	pH	N' hyp : CuAGgly	$[\text{CuAGgly}] = 0$	CuAG ₂ gly ou CuAGgly ₂	
3,02	$4,16 \cdot 10^{-3}$ mole	2,60	$4,50 \cdot 10^{-3}$ mol	$4,39 \cdot 10^{-3}$ mol	$4,46 \cdot 10^{-3}$ mol.	
3,15	4,05 -	2,80	4,37 -	4,23 -	4,33 -	
3,29	3,96 -	3,00	4,20 -	4,02 -	4,15 -	
3,43	3,80 -	3,20	4,07 -	3,88 -	4,02 -	
3,88	3,75 -	3,40	3,82 -	3,63 -	3,77 -	
3,92	3,53 -	3,60	3,72 -	3,44 -	3,66 -	
4,13	3,42 -	3,80	3,63 -	3,30 -	3,54 -	
4,39	3,31 -	4,00	3,52 -	3,17 -	3,45 -	
4,70	3,22 -	4,20	3,45 -	3,09 -	3,36 -	
		4,40	3,40 -	2,99 -	3,30 -	
		4,60	3,29 -	2,82 -	3,16 -	

TABLEAU III - 12.

Calcul de la constante de stabilité du chélate mixte dans le système :

Cuivre - glycine - acide glycolique - NaClO_4 M à 25°C.

Rapport $[\text{Cu}]_t / [\text{AG}]_t / [\text{gly}]_t = 1 : 2 : 1$ $[\text{Cu}]_t = 1,30 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

pH	pCu	pAG	pgly	log β_{11}
3,40	2,53	2,25	8,36	10,3
3,60	2,64	2,16	8,17	10,0
3,80	2,74	2,08	8,04	10,1
4,00	2,85	2,00	7,91	10,1
4,20	2,94	1,93	7,79	10,1
4,40	3,03	1,88	7,72	10,2
4,60	3,11	1,85	7,65	10,2

renseignements intéressants. Pour simplifier, nous avons préféré connaître la variation du nombre de particules, à l'exclusion des ions H^+ (Tableau III-11), $N' = N - h$ où h est calculé à partir du pH connu. Nous avons obtenu la nouvelle fonction représentée figure III-22 - courbe 1.

A l'état initial, nous avons :

$$a_o = AG_t = 2,60.10^{-3} \text{ moles}$$

$$b_o = gly_t = 1,30.10^{-3} \text{ moles}$$

$$c_o = Cu_t = 1,30.10^{-3} \text{ moles}$$

Soit au total $N'_o = 5,20.10^{-3}$ moles.

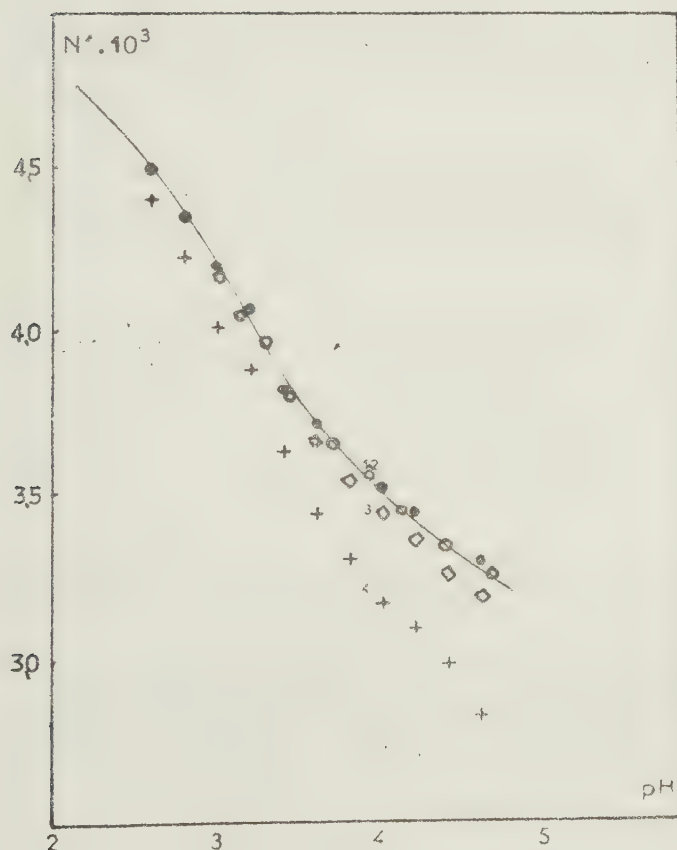


Figure III - 22.

Variation du nombre de particules en solution.

Courbe 1 : ●, courbe expérimentale.

Courbe 2 : ○, courbe calculée d'après les résultats des paragraphes III. 5. 2, III. 5. 3, III. 5. 4, en admettant la coordinence 4 du cuivre.

Courbe 3 : ◇, courbe calculée en admettant la coordinence 6 du cuivre dans le chélate mixte.

Courbe 4 : +, courbe calculée en admettant que le chélate mixte ne se forme pas.

Nos conditions opératoires sont telles que, au point d'équivalence, les monoglycinate et monoglycolate de cuivre devraient se former presque seuls correspondant à $N' = 3,90.10^{-3}$ moles. Mais si, en ce point, le cuivre est lié à deux molécules d'agent chélatant N' devrait être égal à $2,60.10^{-3}$ moles. Le résultat expérimental, $N' \approx 2,90.10^{-3}$ moles, proche de cette valeur peut s'expliquer par l'apparition d'un chélate mixte plus stable que le monoglycinate de cuivre et en équilibre avec les autres espèces formées.

III. 4.6. - Calcul de la constante de stabilité du chélate mixte Cu AG gly.

Des déterminations précédentes, nous pouvons déduire pour un pH donné, les concentrations des espèces réagissantes. Connaissant les constantes d'ionisation, on peut obtenir la concentration en agent chélatant libre. Les constantes connues (paragraphes III. 2 et III. 3) des chélates cuivriques de l'acide glycolique et de la glycine dans NaClO_4 M à 25°C permettent le calcul des concentrations, à un pH donné, des chélates simples Cu AG^+ , Cu AG_2 , Cu gly^+ , Cu gly_2 au cours de la neutralisation de la solution de composition 1 : 2 : 1.

Dans ces conditions la moyenne des trois valeurs de $[\text{Cu AG gly}]$ tirées des équations (III-28), (III-29), (III-30), nous donne la concentration en chélate mixte:

$$[\text{Cu}]_t = [\text{Cu}] + [\text{CuAG}] + [\text{CuAG}_2] + [\text{Cugly}] + [\text{Cugly}_2] + [\text{CuAGgly}] \quad (\text{III-28})$$

$$[\text{AG}]_t = [\text{AG}] \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_1^{\text{H}}} \right) + [\text{CuAG}] + 2 [\text{CuAG}_2] + [\text{CuAGgly}] \quad (\text{III-29})$$

$$[\text{gly}]_t = [\text{gly}] \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_1^{\text{H}}} + \frac{[\text{H}]^2}{K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}}} \right) + [\text{Cugly}] + 2 [\text{Cugly}_2] + [\text{CuAGgly}] \quad (\text{III-30})$$

Le calcul a été effectué pour plusieurs pH (Tableau III-12, page 124). Chaque fois, nous avons déterminé la constante de stabilité du chélate mixte que nous désignerons par β_{11} et qui est définie par l'expression :

$$\beta_{11} = \frac{[\text{Cu AG gly}]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{AG}] \cdot [\text{gly}]}$$

soit : $\log \beta_{11} = p \text{ Cu} + p \text{ AG} + p \text{ gly} - p \text{ Cu AG gly}.$

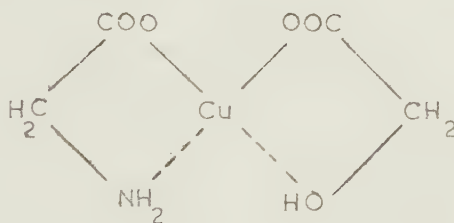
Ce qui fournit comme valeur moyenne :

$$\log \beta_{11} = 10,2$$

III. 4.7. - Formule du chélate mixte.

Les calculs précédents ont été effectués en supposant que le chélate mixte formé avait pour formule Cu AG gly , l'ion cuivrique conservant sa coordinence 4 habituelle. Nous avons cependant envisagé l'hypothèse de la formule d'un chélate mixte de formule CuAG_2gly ou CuAGgly_2 dans lequel la coordinence de l'ion métallique serait 6. Nous avons alors représenté (fig. III-22, page 125) les courbes 2 et 3 calculées en admettant respectivement les coordinences 4 et 6 et nous constatons que c'est bien la courbe 2, c'est-à-dire celle qui représente la variation du nombre de particules dans l'hypothèse d'un chélate mixte de formule Cu AG gly , qui se superpose le mieux à la courbe 1 figurant les valeurs expérimentales. Enfin, l'hypothèse selon laquelle le chélate mixte ne se formerait pas conduirait à la courbe 4 qui s'éloigne considérablement de la courbe expérimentale.

Nous voyons donc qu'il est parfaitement légitime d'admettre l'existence du chélate mixte de formule :



dont la constante de dissociation s'exprime par $\log \beta_{11} = 10,2$.

Puisque, dans la zone de pH que nous avons choisie parce qu'elle limite les complexes formés aux espèces les plus simples*, nous avons néanmoins toujours des chélates simples en présence du mixte, il ne nous apparaît pas facile d'isoler ce dernier de sa solution.

* pas de cupriglycolates condensés et hydroxylés.

CHAPITRE IV.

APPLICATION DE LA METHODE ANALYTIQUE
A LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE
STABILITE.

IV. 1. - Introduction.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré, en choisissant comme exemple le système cuivre-acide glycolique-glycine, que l'existence, la formule et la constante de stabilité d'un chélate mixte pouvaient être établies en appliquant la méthode très générale de LEFEBVRE. Il nous est cependant apparu qu'il pouvait être plus expéditif, sans sacrifier ni la rigueur ni la précision dans la détermination des systèmes complexes, de limiter les mesures au tracé de quelques courbes de neutralisation dont les points fournissent les éléments nécessaires à la résolution d'un système d'équations selon une méthode déjà préconisée par NÄSÄNEN et MERILAINEN (102). Le principe de cette méthode de calcul a été exposé au chapitre I (paragraphe I. 4.2.1.), et repose en fait sur la résolution d'un système de 4 équations à 4 inconnues. (I-73 à I-76) qui, dans le cas du cuivre chélaté par deux coordinats bidentates L et L' et ne donnant lieu qu'à la formation des complexes Cu L, Cu L', Cu L₂, Cu L'₂ et Cu LL' s'écriront :

$$[H]_t - B = 2 [H_2L] + [HL] + 2[H_2L'] + [HL'] + [H] - [OH] \quad (IV-1)$$

$$[Cu]_t = [Cu] + [Cu L] + [Cu L_2] + [Cu L'] + [Cu L'_2] + [Cu LL'] \quad (IV-2)$$

$$[L]_t = [H_2L] + [HL] + [L] + [Cu L] + 2 [Cu L_2] + [Cu LL'] \quad (IV-3)$$

$$[L']_t = [H_2L'] + [HL'] + [L'] + [Cu L'] + 2 [Cu L'_2] + [Cu LL'] \quad (IV-4)$$

A vrai dire, ce procédé n'est valable que si l'on connaît la formule des complexes mixtes faute de quoi, les équations écrites comportent une part d'indétermination. Divers recoupements lèvent cette indétermination :

- on résout les systèmes d'équations qui correspondent aux différentes hypothèses envisagées pour la formule des chélates mixtes ;

- on compare les valeurs calculées de la concentration en ion métallique à celles directement mesurées, au moyen d'une électrode réversible lorsque celle-ci est réalisable;

- on constate que la constante de stabilité calculée ne demeure vraiment constante avec le pH que pour une seule hypothèse quelles que soient les compositions initiales choisies ;

- enfin, il semble bien que la méthode la plus générale qui permette de vérifier l'hypothèse qu'on aura faite initialement sur la formule du complexe mixte soit la détermination de la variation du nombre de particules par la méthode de la surface potentiométrique.

On peut ainsi limiter considérablement les déterminations expérimentales qu'implique la méthode de LEFEBVRE et c'est là un avantage indéniable. Il faut en contrepartie résoudre de nombreux systèmes d'équations relativement complexes mais ce calcul peut être mécanisé et, dans ce cas, la précision et la rapidité des opérations sont sauvegardées.

L'objet du présent chapitre est essentiellement d'illustrer au moyen des systèmes mixtes étudiés, l'intérêt d'une conjugaison des méthodes de NASANEN et de LEFEBVRE pour démontrer la formation d'un chélate mixte, calculer sa constante de stabilité et déduire la répartition des espèces ioniques et moléculaires dans le système en fonction du pH et des rapports de réactifs.

Nous connaissons, d'après les résultats du chapitre II, les données concernant les systèmes simples Cu-L où L est la glycine, la DL α alanine, la L⁽⁻⁾ tyrosine ou l'acide sulfo-5 salicylique. Ces coordinats possèdent en commun la propriété de chélater le cuivre avec sensiblement la même intensité.

IV. 2. - Etude des systèmes complexes cuivre-L-L'.

IV. 2. 1.- Déterminations expérimentales et résultats des calculs.

Utilisant l'appareillage et les réactifs décrits au chapitre II, nous avons suivi la neutralisation par la soude normale des solutions contenant les ions Cu^{2+} et deux aminoacides correspondant aux rapports de concentrations totales 1 : 1 : 3, 1 : 2 : 2 et 1 : 3 : 1. Nous avons aussi étudié les solutions cuivre : amino acide : acide sulfo-5 salicylique pour les rapports 1 : 2 : 2 et 1 : 1 : 3. Les courbes de neutralisation, que nous ne jugeons pas utile de reproduire, accusent des points d'équivalence correspondant à l'addition de deux molécules de soude par atome de cuivre.

En chaque point de ces courbes de neutralisation, nous disposons des éléments nécessaires à la résolution des systèmes d'équations (I-73) à (I-76) et ceux que l'on peut établir tour à tour en admettant l'existence des chélates mixtes CuLL'_2 ou $\text{CuL}_2\text{L}'$ (I-87) à (I-93).

Quelques valeurs obtenues pour les compositions envisagées sont consignées dans les tableaux IV-1 à IV-5. Nous y avons reporté les valeurs calculées pL , pL' , pCu et $\log \beta_{11}$ (ou $\log \beta_{21}$ ou $\log \beta_{12}$), résultats de la résolution des systèmes étudiés. Pour chacun d'entre eux, la première hypothèse (formation du seul chélate mixte $CuLL'$) conduit à la meilleure concordance. En effet, les quantités β_{12} et β_{21} varient avec le pH et les formules correspondantes ne semblent pas convenir, comme on le vérifiera plus loin. (Programmes FORTRAN de l'Annexe III).

TABLEAU IV-1.

Résultats calculés du système cuivre- $L^{(-)}$ tyrosine-DL α alanine ($NaClC_4 M$)

N°	Composition		1° hypo-	2° hypo-	3° hypo-
			thèse Cu Ty al	thèse Cu Ty ₂ al	thèse Cu Ty al ₂
	$[Cu]_t / [Ty]_t / [al]_t$	pH	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{21}$	$\log \beta_{12}$
1	1 : 1 : 3	3,61	15,66	23,72	23,68
2		4,17	15,89	23,18	23,29
3		4,42	15,94	23,01	23,16
4		4,60	15,93	21,77	22,96
5		4,825	15,90	22,44	22,64
6		5,11	15,82	21,98	22,18
7		5,62	15,60	21,02	21,13

TABLEAU IV - 2.

Résultats calculés et expérimentaux du système cuivre-acide sulfo 5 salicylique-glycine dans NaClO_4 M à 25°C.

N°	Composition [Cu] _t / [ASS] _t / [gly] _t	Valeurs expérimentales :		Valeurs calculées : 1° hypothèse Cu ASS gly				2° hypothèse Cu ASS gly ₂		3° hypothèse Cu ASS ₂ gly	
		pH	pCu(●)	log β ₁₁	pCu(o)	p ASS	p gly	log β ₁₂	pCu(Δ)	log β ₂₁	pCu(Δ)
1	1 : 2 : 2	5,24	4,15	15,93	4,13	8,30	6,90	22,49	4,08	23,80	4,10
2		5,67	4,72	15,98	4,68	7,88	6,57	22,15	4,56	23,32	4,59
3		6,32	5,75	16,02	5,68	7,25	6,03	21,45	5,35	22,66	5,41
4		9,07	-	16,00	10,90	4,52	3,41	18,33	10,25	19,13	10,29
5		9,62	-	16,17	11,96	4,02	2,08	18,42	11,18	-	-
6	1 : 3 : 1	4,91	3,37	15,91	3,36	8,46	7,61	23,27	9,33	24,03	3,34
7		5,10	3,55	16,02	3,52	8,28	7,48	23,25	3,48	23,94	3,50
8		5,28	3,74	16,07	3,70	8,11	7,36	23,15	3,63	23,78	3,67
9		5,47	3,92	16,10	3,90	7,92	7,25	23,08	3,79	23,60	3,84
10		5,69	4,14	16,12	4,135	7,73	7,10	22,92	4,00	23,35	4,05
11		5,91	4,45	16,11	4,39	7,52	6,96	22,73	4,21	23,09	4,27
12		6,14	4,75	16,12	4,69	7,31	6,81	22,50	4,45	22,79	4,52
13		6,83	5,73	16,07	5,70	6,65	6,29	21,48	5,38	21,73	5,42
14		7,84	-	15,88	7,46	5,66	5,36	19,50	7,16	19,78	7,18

TABLEAU IV - 3.

Résultats calculés et expérimentaux du système cuivre-glycine-L⁽⁻⁾tyrosine (H₂ClC₄M à 25°C)

N°	Composition. [Cu] _t /[gly] _t /[Ty] _t	Valeurs expérimentales		Valeurs calculées : 1° hypothèse Cu gly Ty				2° hypothèse Cu gly Ty ₂		3° hypothèse Cu gly Ty ₂	
		pH	pCu(●)	log β ₁₁	pCu(o)	p Ty	p gly	log β ₁₂	pCu(▲)	log β ₂₁	pCu(Δ)
1	1 : 3 : 2	4,09	3,41	15,32	3,42	7,46	7,81	23,47	3,40	23,80	3,40
2		4,22	3,52	15,46	3,58	7,35	7,70	23,47	3,53	23,78	3,52
3		4,375	3,75	15,50	3,77	7,22	7,55	23,32	3,70	23,63	3,70
4		4,55	3,98	15,51	4,00	7,07	7,39	23,14	3,90	23,43	3,91
5		4,735	4,22	15,55	4,27	6,91	7,22	22,94	4,13	23,22	4,14
6		4,95	4,58	15,61	4,62	6,72	7,03	22,70	4,41	22,96	4,42
7		5,31	5,22	15,62	5,23	6,39	6,68	22,14	4,93	22,38	4,92
8		6,17	7,00	15,90	7,04	5,55	5,85	20,65	6,42	20,88	6,43
9	1 : 3 : 1	4,66	4,10	15,19	4,11	6,79	7,51	21,57	4,10	22,25	4,10
10		4,87	4,43	15,58	4,41	6,60	7,31	21,70	4,39	22,37	4,39
11		5,12	4,80	15,71	4,79	6,38	7,07	21,50	4,76	22,14	4,76
12		5,47	5,40	15,81	5,385	6,06	6,74	21,08	5,32	21,70	5,33
13		6,58	7,46	15,34	7,42	5,00	5,61	18,68	7,39	19,27	7,39

TABLEAU IV - 4 .

Résultats calculés du système cuivre-glycine-DL α -alanine dans
NaClO₄ M à 25°C.

N°	Composition		1° hypothèse Cu gly al	2° hypothèse Cu gly ₂ al	3° hypothèse Cu gly al ₂
	[Cu] _t /[gly] _t /[al] _t	pH	log β_{11}	log β_{21}	log β_{12}
1	1 : 3 : 1	3,51	15,70	22,53	21,97
2		3,665	15,78	22,40	21,81
3		3,76	14,93	22,25	21,68
4		3,85	15,20	22,15	21,58
5		3,96	15,56	21,97	21,43
6		4,105	15,43	21,71	21,18
7		4,26	15,79	21,45	20,94
8		4,46	15,34	20,24	19,78
9	1 : 1 : 3	3,17	15,67	22,57	22,85
10		3,43	15,42	22,32	22,68
11		3,58	15,72	22,13	22,50
12		3,745	15,54	21,93	22,29
13		3,93	15,29	21,68	22,03
14		4,18	15,72	21,29	21,62
15		4,90	15,57	20,00	20,28
16		6,09	15,74	17,70	17,98
17	1 : 2 : 2	3,54	15,58	22,29	22,18
18		3,70	15,74	22,08	21,98
19		3,78	15,49	22,01	21,90
20		3,89	15,50	21,83	21,74
21		4,00	15,60	21,70	21,58
22		4,85	15,55	20,19	20,12

TABLEAU IV - 5 .

Résultats calculés du système cuivre-DL α -alanine-acide
sulfo 5 salicylique dans NaClO_4 M à 25°C.

N°	Composition		1° hypothèse Cu al ASS	2° hypothèse Cu al ₂ ASS	3° hypothèse Cu al ASS ₂
	$[\text{Cu}]_t / [\text{al}]_t / [\text{ASS}]_t$	pH	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{21}$	$\log \beta_{12}$
1	1 : 1 : 2	3,62	16,24	22,43	22,21
2		6,88	16,18	22,05	21,84
3		7,19	16,36	21,62	21,40
4	1 : 2 : 2	4,57	16,23	24,64	23,35
5		4,79	16,41	24,45	23,21
6		4,90	16,30	24,36	23,14
7		5,01	16,27	24,26	23,06
8		5,125	16,33	24,13	23,03
9		5,25	16,14	23,97	22,84
10		5,39	16,39	23,77	22,69
11		5,55	16,40	23,56	22,52
12		5,70	16,12	23,38	22,39
13		6,09	16,25	22,83	21,94
14		6,385	16,37	22,41	21,59

Ainsi puisque pour la première hypothèse la valeur calculée β_{11} reste sensiblement constante quel que soit le pH et la composition des solutions, nous rassemblerons dans le tableau IV-6 les valeurs de $\log \beta_{11}$ correspondant aux moyennes des résultats obtenus et nous indiquerons en regard, pour faciliter la comparaison, les valeurs de $\log \beta_{02}$ et $\log \beta_{20}$ des systèmes simples.

TABEAU IV-6.

Stabilité des chélates mixtes comparée à celles des chélates simples.

Systèmes cuivre -L-L'	$\log \beta_{20}$	$\log \beta_{02}$	$\log \beta_{11}$
cuivre-glycine-DL- α alanine	15,20	15,16	15,60
cuivre-glycine-L ⁽⁻⁾ tyrosine	15,20	14,92	15,55
cuivre-DL- α alanine-L ⁽⁻⁾ tyrosine	15,16	14,92	15,84
cuivre-ac. sulfo 5 salicylique-glycine	15,86	15,20	16,04
cuivre-ac. sulfo 5 salicylique-DL- α alanine	15,86	15,16	16,28
cuivre-ac. sulfo 5 salicylique-L ⁽⁻⁾ tyrosine	15,86	14,92	-

$$\beta_{nn'} = \frac{[\text{Cu L}_n \text{L}'_{n'}]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{L}]^n [\text{L}']^{n'}}$$

avec $n = 0, n' = 2$ ou $n = 2, n' = 0$ ou $n = 1, n' = 1$

Dans le seul cas du système cuivre-acide sulfo 5 salicylique-L⁽⁻⁾ tyrosine, nous n'avons pas fait figurer dans le tableau IV-6 de valeurs de β_{11} . En effet, pour cette constante aussi bien que pour celles des autres espèces mixtes, les valeurs calculées sont faibles, voire négatives. Aussi, nous considérons que dans ce système aucun mixte ne se forme tout au moins en quantité supérieure à celle comprise dans les limites des erreurs expérimentales.

IV. 2.2. - Confirmation expérimentale de la formule admise pour le chélate mixte.

En admettant que dans les systèmes mixtes énumérés ci-dessus, il se formait un chélate mixte et que la formule de ce dernier correspondait à la coordinence quatre du cuivre, nous avons fait l'hypothèse la plus vraisemblable d'après les renseignements que l'on peut avoir sur les autres complexes du cuivre et en particulier sur le chélate mixte cuivre-acide glycolique-glycine étudié par nous précédemment (Chap. III). Il importait cependant de vérifier cette hypothèse.

Le fait que seules les valeurs de β_{11} déduites des systèmes d'équations écrites soient pratiquement constantes et indépendantes des compositions choisies (tableaux IV-1 à IV-5) est déjà une preuve valable de l'écriture correcte de ces équations.

Mais, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, deux autres vérifications expérimentales étaient encore possibles et souhaitables : la mesure directe de pCu à l'électrode à amalgame de cuivre et la détermination du nombre de particules par la méthode de LEFEBVRE.

Nous avons procédé à de telles vérifications pour deux systèmes : dans l'un, nous avons deux acides α aminés en compétition, la glycine et la $L^{(-)}$ tyrosine, dans l'autre les deux agents coordinants étaient la glycine et l'acide sulfo 5 salicylique.

IV. 2.2.1. - Détermination expérimentale de pCu par l'électrode réversible $Hg-Cu / Cu^{2+}$.

En opérant de la façon décrite antérieurement (paragraphe II. 2.2.), nous avons déterminé directement la concentration des ions cuivriques de nos solutions grâce à l'électrode à amalgame dans le système cuivre-glycine- $L^{(-)}$ tyrosine. En fait, nous faisons simultanément sur les solutions, au cours de leur neutralisation, une mesure de pH et une mesure de pCu . Dans tout le domaine de pH précédant l'ionisation du groupe -ment phénolique de la tyrosine encore libre ou chélatée (c'est-à-dire pour $pH < 8-9$), nous avons pu ainsi tracer des courbes expérimentales $pCu = f(pH)$. D'autre part, les concentrations en Cu^{2+} libre avaient été calculées (paragraphe IV-2. 1.) pour chaque cas envisagé : $CuLL'$, CuL_2L' , $CuLL'_2$. On peut alors comparer les trois courbes tracées à l'aide des valeurs calculées de Cu^{2+} selon chaque hypothèse à celle déduite de mesures potentiométriques directes. C'est avec la fonction $pCu = f(pH)$,

correspondant à la première hypothèse (chélate mixte de formule Cu gly Ty) que la coïncidence avec la courbe expérimentale est la meilleure. Cette variation est représentée sur la figure IV-1 pour le seul rapport 1 : 2 : 2 où l'effet est maximum.

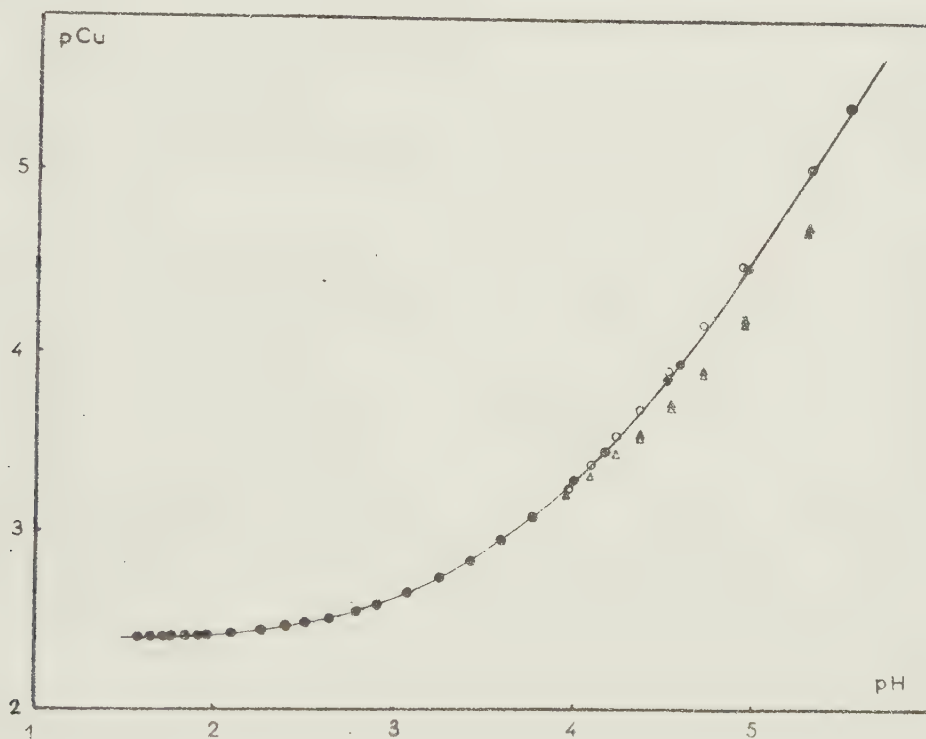


Figure IV - 1. - Système cuivre-glycine-L⁽⁻⁾ tyrosine
Composition 1 : 2 : 2
● courbe expérimentale
○ hypothèse Cu gly Ty
▲ " Cu gly Ty_2
△ " $\text{Cu gly}_2 \text{ Ty}$

Nous avons opéré de la même façon dans le système triple où la tyrosine est remplacée par l'acide sulfo 5 salicylique. La chélation se produisant à des pH plus élevés que dans le système précédent, le domaine d'utilisation de l'électrode indicatrice s'en trouve restreint ($\text{pH} < 7$).

Pour deux rapports des constituants, nous avons tracé les courbes $pCu = f(pH)$. La comparaison avec les courbes calculées suivant chaque hypothèse montre (fig. IV-2 et IV-3) sans ambiguïté, que dans ce cas aussi la première hypothèse (chélate mixte de formule $Cu gly ASS$) est également la bonne.

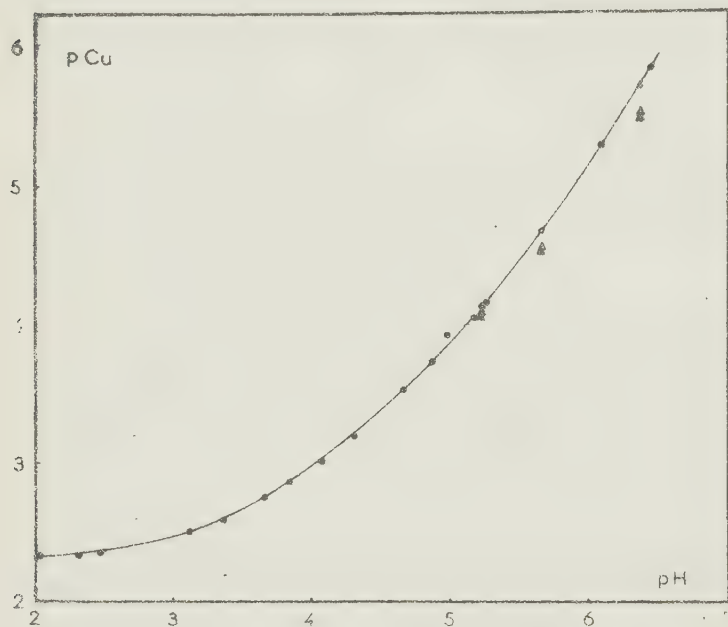


Figure IV - 2. -

Système cuivre-glycine-acide sulfo 5 salicylique.

Composition : 1 : 2 : 2

- courbe expérimentale
- hypothèse $Cu ASS gly$
- ▲ " $Cu ASS gly_2$
- △ " $Cu ASS_2 gly$

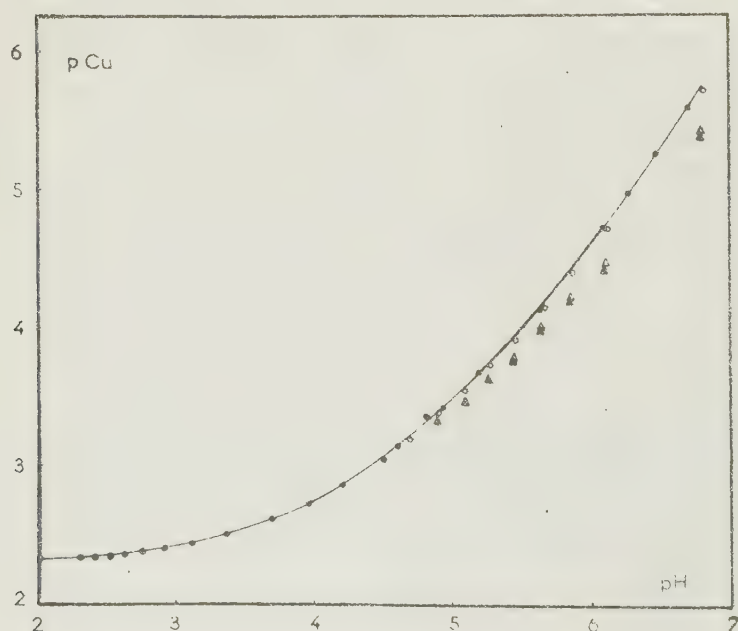


Figure IV - 3. -

Système cuivre-glycine-acide sulfo 5 salicylique.

Composition : 1 : 1 : 3.

- courbe expérimentale
- hypothèse $Cu ASS gly$
- ▲ " $Cu ASS gly_2$
- △ " $Cu ASS_2 gly$

IV. 2. 2. 2. - Variation du nombre de particules.

Reprenant les deux mêmes systèmes, nous avons déterminé la variation du nombre de particules grâce à la méthode de la surface potentiométrique appliquée entre les pH 1 et 10 pour les deux compositions précédemment indiquées. Dans ce but, nous avons neutralisé une série de solutions contenant le même nombre de molécules des trois constituants (acidifiées pour la même quantité suffisante d'acide perchlorique pour qu'au début de la neutralisation les ions cuivriques soient entièrement libres) dissoutes dans des volumes croissants de NaClO_4 M (50, 75, 100, 125, 150, 200 ml.)

On sait que LEFEBVRE a établi la relation suivante entre la variation du nombre de particules et la surface potentiométrique :

$$N - N_0 = - \frac{\partial S}{\partial \log V} \quad (\text{III} - 8)$$

N_0 désignant le nombre initial de particules et N celui qui existe en un point de la courbe de neutralisation; S étant la surface potentiométrique et V le volume de la solution.

En traçant donc une famille de courbes potentiométriques $S = f(\log V)$, on peut en déduire le terme $\partial S / \partial \log V$ qui est une fonction du pH. Il nous a paru plus simple de ne considérer que la variation des particules autres que les ions H^+ , c'est-à-dire de déterminer les valeurs $N' = N - h$ et $N'_0 = N_0 - h_0$, h_0 et h étant respectivement les nombres d'ions H^+ initialement et en un point donné.

Pour le système cuivre-glycine-tyrosine, on a ainsi obtenu les valeurs du nombre de particules en solution, à l'exception des

ions H^+ , qui ont été représentées en fonction du pH par la figure IV-4 (rapport 1 : 1 : 3). La courbe représentative correspond très bien aux valeurs que l'on peut calculer directement en faisant l'hypothèse du chélate mixte de formule $Cu\ gly.Ty$ alors que les valeurs calculées en faisant l'hypothèse qu'il ne s'en forme pas du tout s'écartent nettement de la courbe expérimentale. En outre, les résultats β_{21} et β_{12} des tableaux IV-1 à IV-5 montrent qu'on ne peut calculer les courbes $N' = f(pH)$ correspondant à l'hypothèse de la coordination six puisque les "constantes" varient. Dans ce système, nous ne pouvions effectuer les mêmes vérifications pour les solutions plus riches en tyrosine en raison de sa solubilité très réduite au point isoélectrique ($pH = 6-7$). Nos déterminations, pour ce rapport, étaient faussées par la précipitation du coordinat entraînant une diminution des valeurs cherchées de N' .

L'utilisation de la même méthode dans le système cuivre-glycine-acide sulfo 5 salicylique nous a permis de tracer les courbes des figures IV-5 et IV-6 correspondant aux rapports 1 : 2 : 2 et 1 : 1 : 3. De la même façon que plus haut, parmi les courbes calculées, celle correspondant à l'hypothèse de la formule $Cu\ gly\ ASS$ coïncide le mieux, ici aussi, avec les valeurs expérimentales.

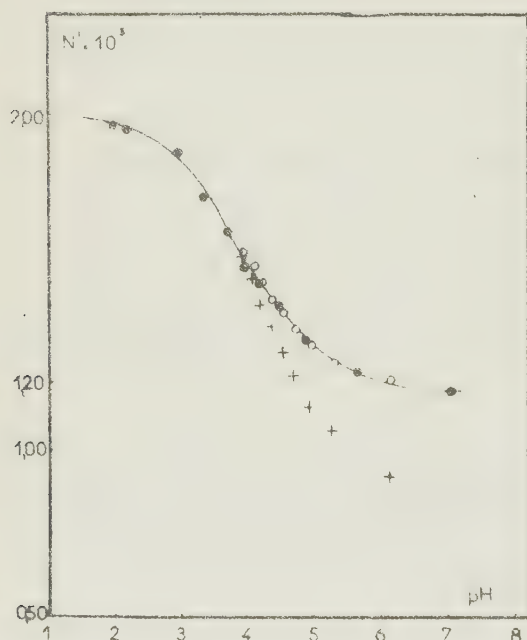


Figure IV - 4.

Variation du nombre de particules du système :
cuivre-glycine-L⁽⁻⁾ tyrosine
Composition : 1 : 1 : 3
● courbe expérimentale
○ courbe calculée d'après l'hypothèse $Cu\ gly\ Ty$
+ courbe calculée en admettant l'inexistence du chélate mixte.

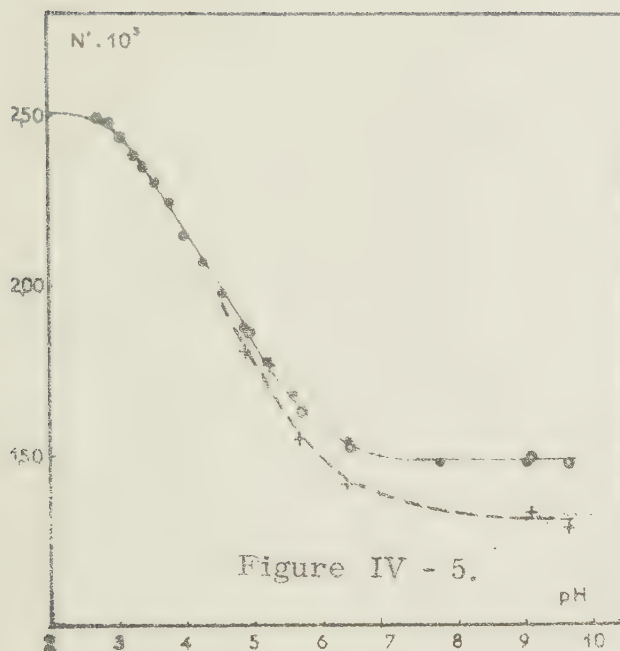


Figure IV - 5.

Variation du nombre de particules du système :
cuivre-glycine-acide sulfo 5 salicylique

Composition : 1 : 2 : 2

● courbe expérimentale

○ courbe calculée d'après l'hypothèse Cu gly ASS

+ courbe calculée en admettant l'inexistence du chélate mixte.

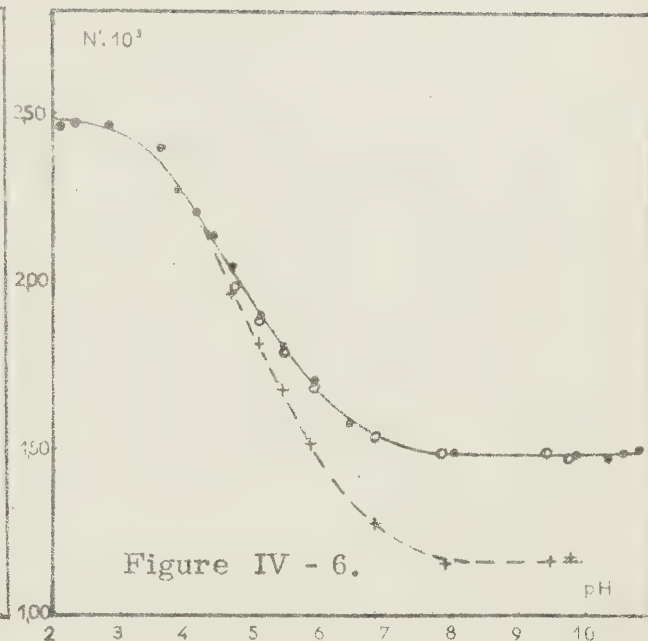


Figure IV - 6.

Variation du nombre de particules du système :
cuivre-glycine-acide sulfo 5 salicylique.

Composition : 1 : 1 : 3

● courbe expérimentale

○ courbe calculée d'après l'hypothèse Cu gly ASS

+ courbe calculée en admettant l'inexistence du chélate mixte.

IV. 3. - Répartition du cuivre chélaté.

Connaissant en même temps que la constante β_{11} , les concentrations des constantes libres, il nous était facile de calculer la concentration de toutes les espèces existant en équilibre dans nos solutions pour des conditions déterminées. Pour plusieurs rapports des constituants (1 : 1 : 3, 1 : 2 : 2, 1 : 3 : 1), nous avons pu aussi tracer les courbes de répartition des chélates cuivriques en fonction du pH dans le cas d'un système où les deux coordinats en compétition étaient deux aminoacides et dans celui où nous avions compétition entre un aminoacide et l'acide sulfo 5 salicylique.

Dans le premier cas (cuivre-glycine-L⁽⁻⁾ tyrosine), c'est le rapport 1 : 2 : 2 (fig. IV-7, page 144) qui est le plus favorable à la formation d'un chélate mixte. La concentration de ce dernier est alors maximum pour pH > 5, zone de formation des chélates simples. Lorsqu'un aminoacide

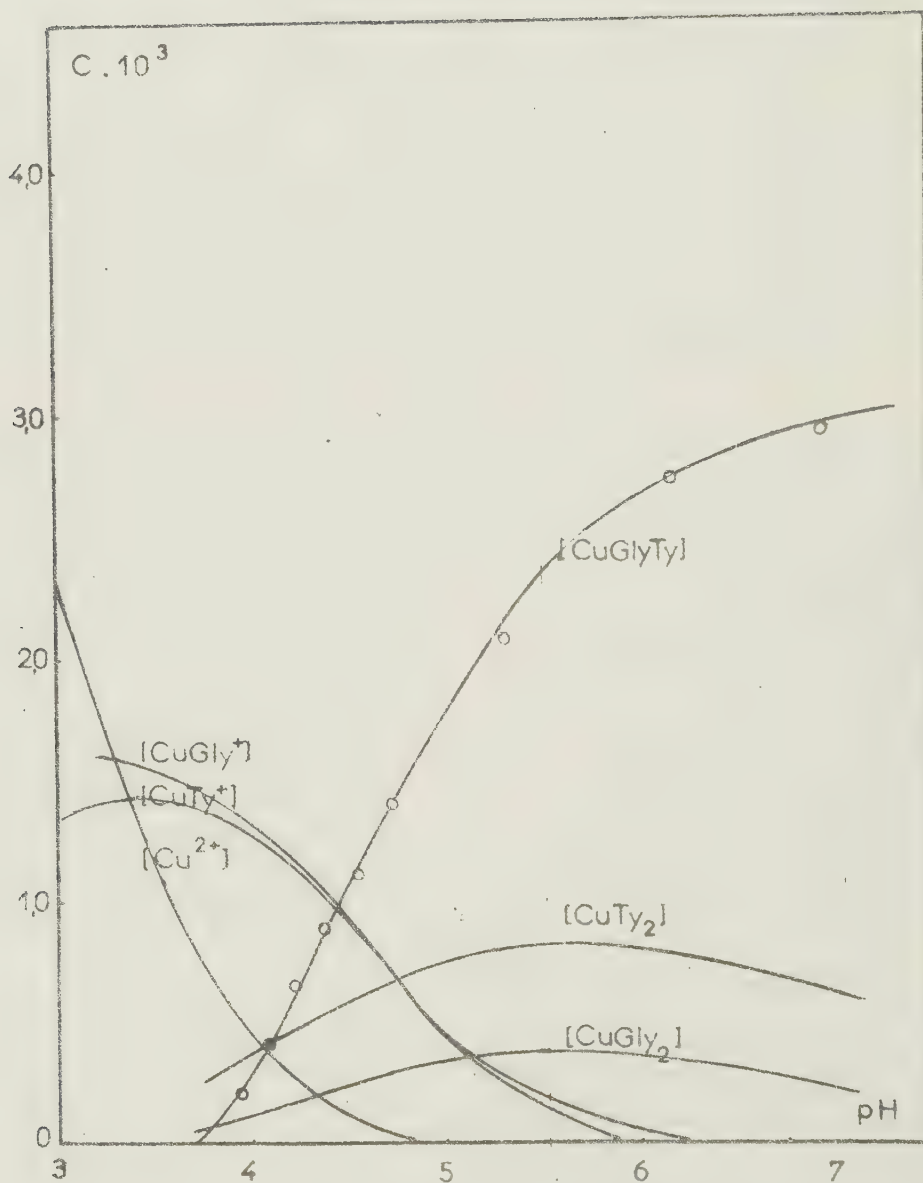


Figure IV - 7. - Système cuivre-glycine-L⁽⁻⁾ tyrosine
Composition : 1 : 2 : 2.

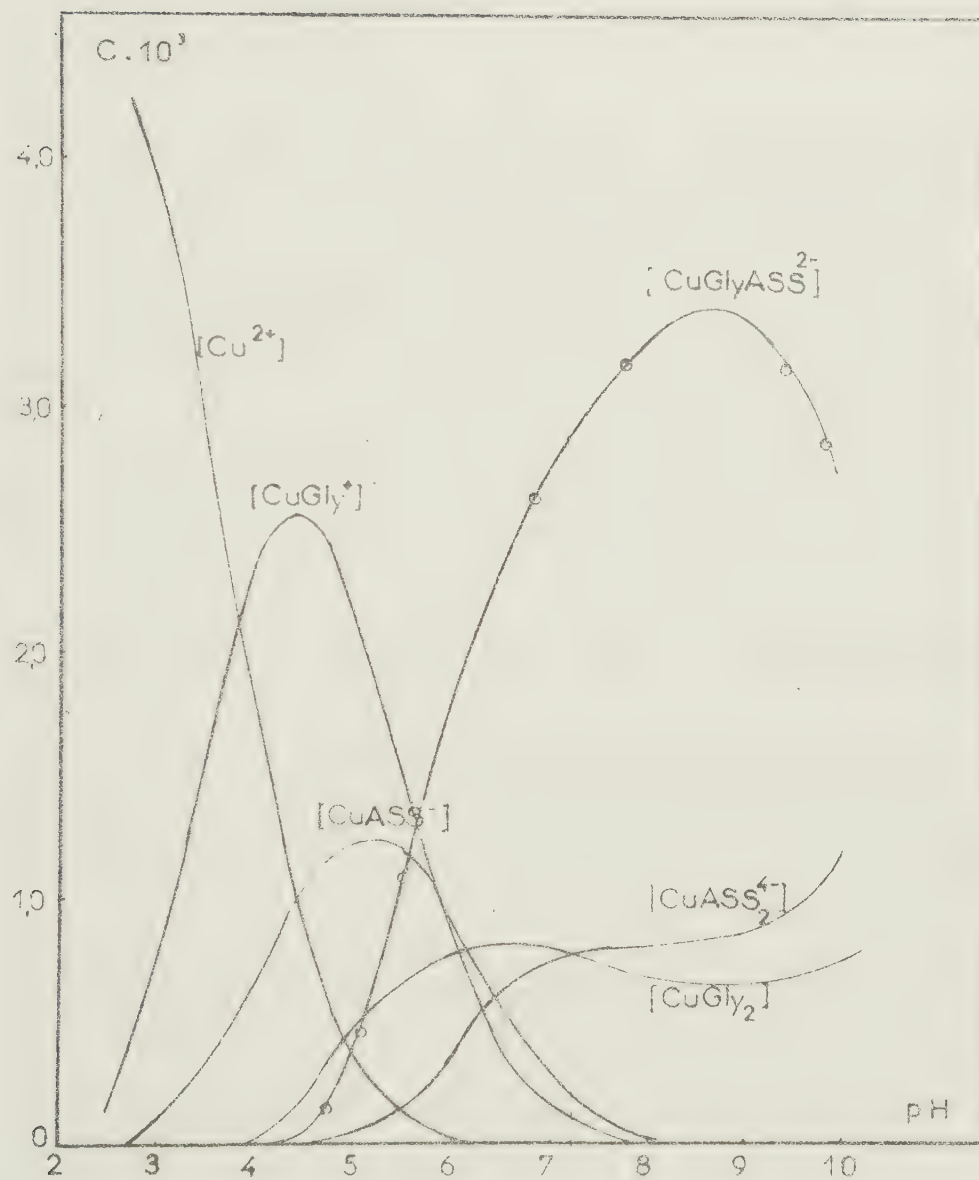


Figure IV - 8. - Système cuivre-glycine-acide sulfo 5 salicylique
Composition : 1 : 1 : 3.

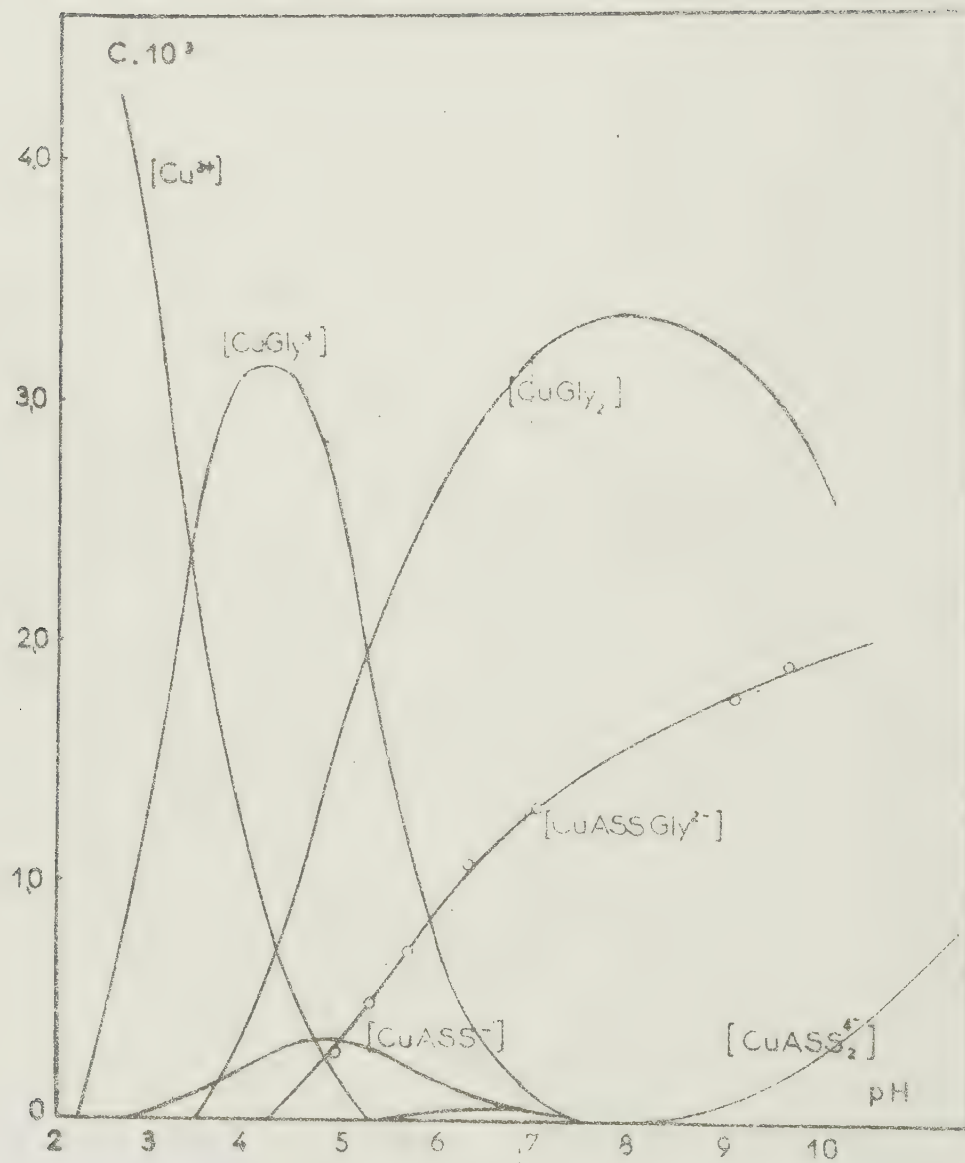


Figure IV - 9. - Système cuivre-glycine-acide sulfo 5 salicylique
Composition : 1 : 2 : 2.

est remplacé par l'acide sulfo 5 salicylique, c'est pour le rapport 1 : 1 : 3 (fig. IV-8, page 145) que le chélate mixte est en quantité prépondérante dans la zone de pH 7-10, intermédiaire entre celles de chacun des chélates simples. Ceci était déjà visible sur les courbes IV-5 et IV-6 représentant la variation du nombre de particules. Pour ce rapport 1 : 1 : 3 l'écart est plus grand que pour le rapport 1 : 2 : 2, entre les courbes figurant l'existence et l'absence de chélate mixte. En effet, nous voyons (fig. IV-9, page 146) que pour le rapport 1 : 2 : 2 la courbe de répartition du cuivre montre que le chélate mixte est en quantité inférieure aux chélates simples dans tout le domaine de pH. Par ailleurs, une nouvelle augmentation du rapport acide sulfo salicylique/glycine n'apporterait cependant pas d'avantages car elle entraînerait une augmentation de la concentration du sulfosalicylate de cuivre au préjudice du chélate mixte.

Ainsi, la répartition des complexes cuivriques est très sensible au rapport des constituants et l'influence de celui-ci est de nature différente d'un couple de coordonnés à un autre.

IV. 4. - Etude du système cuivre-glycine-alanine à diverses forces ioniques.

Les valeurs des constantes de stabilité rassemblées dans le tableau IV-6 font ressortir un résultat nouveau et imprévisible sur lequel nous croyons utile d'insister : lorsque les deux chélates simples ont des constantes β_{20} et β_{02} voisines, celle du mixte β_{11} serait légèrement supérieure.

Ainsi, pour les systèmes que nous avons étudiés et dans les conditions où nous étions placé, tout se passe comme si la dissymétrie des liaisons de chélation renforçait la stabilité du complexe.

Nous noterons en outre, en nous reportant aux résultats du chapitre précédent, que lorsque les deux chélates simples ont des constantes β_{20} et β_{02} notablement différentes (cas du glycinate et du glycolate de cuivre) le mixte manifeste une stabilité plus forte que celle qui correspondrait à la moyenne $\frac{\log \beta_{20} + \log \beta_{02}}{2}$.

Cette constatation corrobore dans une certaine mesure le renforcement de stabilité résultant de la dissymétrie du chélate.

Bien entendu, pour être sûr que ces observations ne sont pas fortuites, il serait nécessaire de comparer les constantes d'un nombre beaucoup plus élevé de systèmes.

En attendant de pouvoir disposer d'une quantité suffisante des données pour effectuer une telle comparaison, nous avons voulu nous rendre compte si une extension de nos conditions expérimentales à un domaine plus large de forces ioniques ne venait pas infirmer cette intéressante conclusion.

Pour ce faire, nous avons étudié les différents systèmes à 25°C dans des solutions aqueuses de perchlorate de sodium à diverses concentrations; on sait en effet que ce sel ne forme pas de complexes en solution et qu'il demeure suffisamment soluble même à des concentrations notables (2 M) sans provoquer lui-même la précipitation des espèces en équilibre.

La même technique de mesure du pH décrite en II. 2.1. est ici utilisée pour obtenir les données expérimentales nécessaires. Pour plusieurs rapports des concentrations totales des constituants, l'exploitation des données par la méthode analytique conduit aux valeurs des inconnues $[L]$, $[L']$, $[Cu]$, β_{11} . Les constantes d'ionisation et de stabilité employées des espèces simples sont déterminées dans les mêmes conditions.

TABLEAU IV-7.

Variations des constantes de stabilité, avec la force ionique des chélates simples et mixtes.

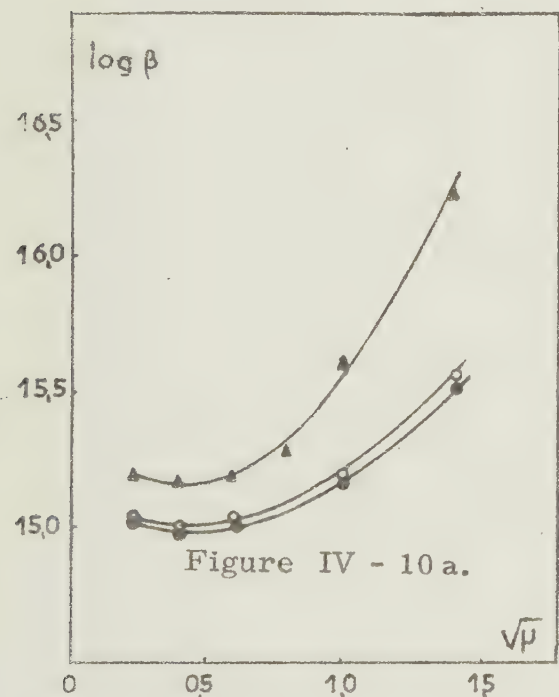
$\sqrt{\mu}$	$\log \beta_{20}$	$\log \beta_{02}$	$\log \beta_{11}$
0,22	15,04	15,02	15,20
0,40	15,01	14,98	15,17
0,60	15,04	15,01	15,18
0,80	15,11	15,04	15,27
1,00	15,20	15,16	15,60
1,41	15,56	15,50	16,22

$$\text{où } \log \beta_{nn'} = \frac{[Cu \text{ gly}_n \text{ al}_n]}{[Cu] \cdot [gly]^n \cdot [al]^{n'}}$$

avec $n = 2$, $n' = 0$ ou $n = 0$, $n' = 2$ ou $n = 1$, $n' = 1$.

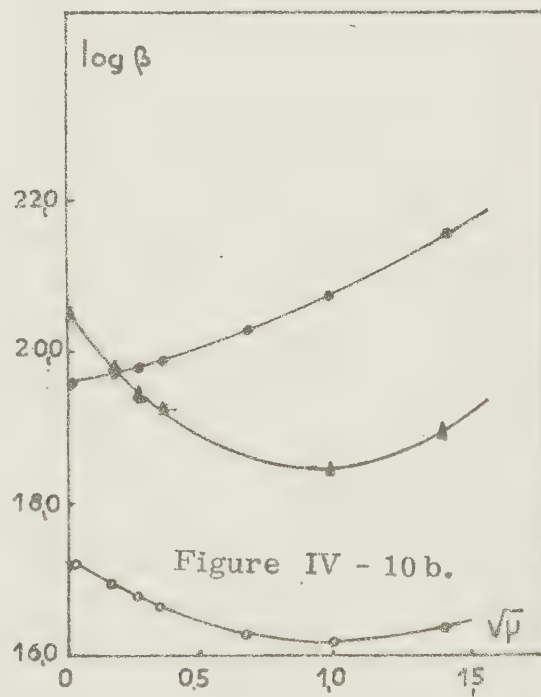
Pour des forces ioniques relativement élevées, à partir de $\sqrt{\mu} = 0,5$, la stabilité d'une espèce donnée augmente avec la force ionique et ceci est encore plus sensible pour le chélate mixte. Ce dernier apparaissant ainsi comme le plus stable, dans tout le domaine de forces ioniques considéré, nous confirmons, pour le système cuivre-glycine-alanine, que la chélation dissymétrique renforce la stabilité.

Cette conclusion nous paraît d'autant plus importante qu'un travail antérieur de NÄSÄNEN et coll. (105) effectué sur un système présentant par ailleurs d'autres caractéristiques aboutissait à des conclusions fort différentes. Nos résultats et ceux des auteurs cités sont illustrés respectivement par les figures IV-10 a et IV-10 b.



Variation des constantes avec la force ionique du système :
cuivre-glycine-alanine

- Cu al₂
- Cu gly₂
- ▲ Cu al gly.



Variation des constantes avec la force ionique du système :
cuivre-diaminopropane-acide sulfo 5 salicylique d'après les résultats de NÄSÄNEN, MERILAINEN et LUKKARI (105).

- Cu (DAP)₂
- Cu (ASS)₂
- Δ Cu (ASS)² (DAP).

CHAPITRE V.

ETUDE DU SYSTEME

NICKEL - GLYCINE - ALANINE.

Les résultats des précédents chapitres ont largement démontré que, dans ses chélates simples et mixtes avec les aminoacides et l'acide sulfosalicylique, le cation cuivre conserve sa tétracoordination. Il était intéressant d'étendre cette étude à des cations de coordination plus élevée susceptibles de fixer les mêmes coordinats bidentates que précédemment.

Pour illustrer cette généralisation, nous avons fixé notre choix sur le nickel dont les chélates simples avec les aminoacides révèlent que ce cation peut atteindre la coordination six. Nous avons d'ailleurs fait figurer au chapitre II (*) nos propres résultats pour les systèmes nickel-glycine et nickel-alanine dont nous rappelons ci-dessous pour mémoire les valeurs des constantes.

Cette substitution du nickel au cuivre allait cependant nous obliger à affronter deux difficultés. La première résultait évidemment du nombre accru d'espèces en équilibre, conséquence de l'augmentation des positions de coordination. La seconde résidait dans le fait qu'il n'était plus possible, avec le nickel, de réaliser une électrode réversible cation-métal permettant de mesurer, comme dans le cas du cuivre, directement la concentration des cations libres.

De telles difficultés expliquent que les systèmes comportant du nickel lié à plusieurs coordinats différents aient été peu abordés jusqu'à présent. Seuls, en effet, peuvent être signalés les résultats obtenus pour des systèmes très simplifiés soit par potentiométrie (49), soit par conductimétrie (72), soit par polarographie (71) ainsi qu'un article tout récent de LEUSSING (80) sur le système nickel-glycine-acide pyruvique où se trouve exposée une méthode de résolution générale pour ces mélanges complexes d'espèces simples et mixtes.

(*) Note. - Nous rappelons ici nos résultats sur ces systèmes simples dans NaClO_4 M à 25°C.

Nickel-glycine : $\text{pK}_1^{\text{H}} = 2,47$; $\text{pK}_2^{\text{H}} = 9,77$; $\log \beta_{10} = 5,70$;
 $\log \beta_{20} = 10,50$; $\log \beta_{30} = 13,95$.

Nickel-DL α alanine : $\text{pK}_1^{\text{H}} = 2,45$; $\text{pK}_2^{\text{H}} = 9,90$; $\log \beta_{01} = 5,40$;
 $\log \beta_{02} = 9,90$; $\log \beta_{03} = 13,02$.

Familiarisé, quant à nous, avec l'application de la méthode de la surface potentiométrique, dont nous avons pu tester (chap. III) la validité et la précision, nous avons naturellement pensé que sa très grande généralité nous permettait de résoudre notre problème complexe. Les résultats de son application au système nickel-glycine-alanine faisant l'objet du présent chapitre en apportent une confirmation indéniable qui laisse à penser, qu'on pourrait aborder, de façon analogue, des ensembles d'équilibres plus complexes encore.

V. 1. - Les équations du système.

Puisque le nickel donne, avec la glycine et la DL- α alanine, les trois chélates successifs : NiL^+ , NiL_2 et NiL_3^- (Chap. II), il nous faudra envisager l'existence possible de trois chélates mixtes : NiLL' , $\text{NiL}_2\text{L}'$ et NiLL'_2 puisqu'il est vraisemblable que la coordinence six se maintient. Les relations entre les concentrations totales des constituants et celles des espèces formées s'écriront alors :

$$[\text{H}]_t - B = 2[\text{H}_2\text{al}] + [\text{Hal}] + 2[\text{H}_2\text{gly}] + [\text{Hgly}] + [\text{H}] - [\text{CH}] \quad (\text{V-1})$$

$$[\text{Ni}]_t = [\text{Ni}] + \sum_{n=1}^{n=3} [\text{Ni al}_{n'}] + \sum_{n=1}^{n=3} [\text{Ni gly}_n] + [\text{Ni gly al}] + [\text{Ni gly}_2\text{al}] + [\text{Ni gly al}_2] \quad (\text{V-2})$$

$$[\text{al}]_t = [\text{H}_2\text{al}] + [\text{Hal}] + [\text{al}] + \sum_{n=1}^{n=3} n' [\text{Ni al}_{n'}] + [\text{Ni gly al}] + [\text{Ni gly}_2\text{al}] + 2 [\text{Ni gly al}_2] \quad (\text{V-3})$$

$$[\text{gly}]_t = [\text{H}_2\text{gly}] + [\text{H gly}] + [\text{gly}] + \sum_{n=1}^{n=3} n [\text{Ni gly}_n] + [\text{Ni gly al}] + 2 [\text{Ni gly}_2\text{al}] + [\text{Ni gly al}_2] \quad (\text{V-4})$$

En désignant de façon générale par $\beta_{nn'} = \frac{[\text{Ni gly}_n \text{ al}_{n'}]}{[\text{Ni}][\text{gly}]^n[\text{al}]^{n'}}$

les constantes de stabilité des divers chélates mixtes, nous constatons que

notre système comporte six inconnues : β_{11} , β_{21} , β_{12} , $[\text{Ni}]$, $[\text{al}]$, $[\text{gly}]$ entre lesquelles nous ne disposons que des quatre relations ci-dessus.

Les deux relations manquantes pourront être fournies par la méthode de la surface potentiométrique qui permet de déterminer, par exemple, la concentration des constituants nickel et glycine libres.

$$p\text{Ni} = p\text{Ni}_0 - \frac{\partial S}{\partial a} \quad (\text{V-5})$$

$$p\text{H}_2\text{gly} = p\text{H}_2\text{gly}_0 - \frac{\partial S}{\partial b} \quad (\text{V-6})$$

S : surface potentiométrique.

a, b : nombre de moles initiales de ces deux constituants.

Le problème est donc ainsi mathématiquement résolu, mais nous remarquons qu'en déterminant en plus, par la méthode de la surface potentiométrique, la concentration en alanine, nous disposerions d'une donnée expérimentale supplémentaire permettant de recouper nos résultats.

V. 2. - Détermination de la concentration en nickel libre.

En opérant comme nous l'avions fait pour étudier les chélates du cuivre, nous avons tracé (fig. V-1) un réseau de courbes de neutralisation par la soude de solutions dont les compositions figurent dans le tableau (V-1).

TABLEAU V - 1 .

Composition des solutions pour la détermination de la fonction $p\text{Ni} = f(\text{pH})$ par la surface potentiométrique.

Solu- tion n°	$[\text{Ni}]_t$	Solu- tion n°	$[\text{Ni}]_t$
1	0	6	$2,40 \cdot 10^{-2}$ mole/l.
2	$0,40 \cdot 10^{-2}$ mole/l	7	3,00 -
3	$1,00 \cdot 10^{-2}$ -	8	3,40 -
4	$1,40 \cdot 10^{-2}$ -	9	4,00 -
5	$2,00 \cdot 10^{-2}$ -		

NaClO_4 M à 25°C

$f_{\text{NaOH}} = 2,68$

$[\text{al}]_t = 6 \cdot 10^{-2}$ mole/l

$[\text{gly}]_t = 6 \cdot 10^{-2}$ -

$[\text{HClO}_4]_t = 3,65 \cdot 10^{-2}$ mole/l

V = 100 ml.

Les courbes 1 à 9 de la figure V-1 partent toutes du même pH au début de la neutralisation et restent confondues jusqu'à pH 3. Elles ne s'écartent les unes des autres qu'au voisinage du point d'équivalence. Ceci prouve qu'au pH initial il n'existe ni complexes acides ni d'autre espèce en solution que les ions simples. L'état de référence choisi est donc parfaitement défini.

Pour chacune de ces courbes, plus la concentration en nickel initial est importante, plus le pH est bas sans toutefois provoquer un déplacement du point d'équivalence aussi net que dans le cas du cuivre.



Figure V - 1. - Courbes de neutralisation pour la détermination de $p\text{ Ni} = f(\text{pH})$.

Pour les deux compositions 0,5 : 3 : 3 et 1,5 : 3 : 3 (courbes n°3 et 7), nous avons déterminé la fonction $pNi = f(pH)$ (fig. V-2) de façon classique à l'aide de la relation (V-5).

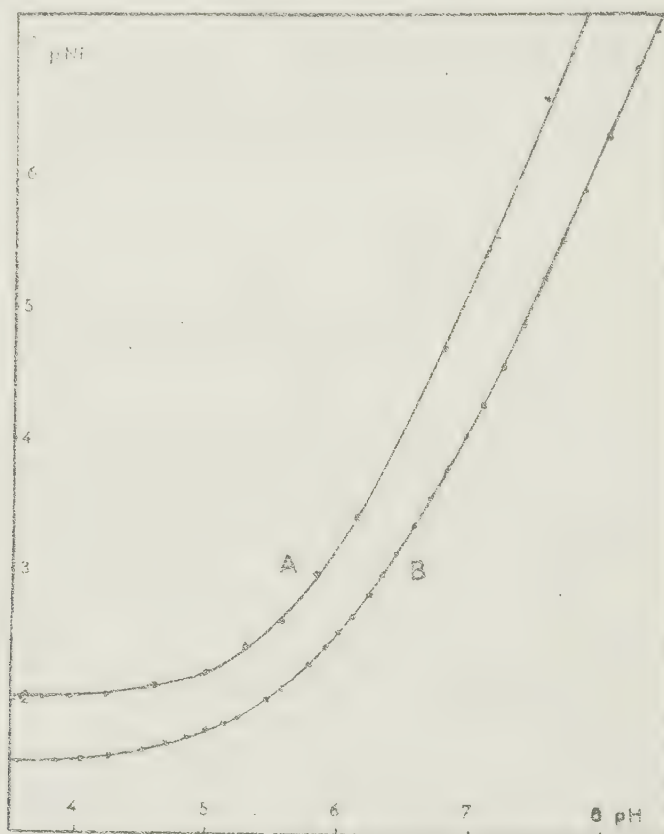


Figure V - 2. - Représentation graphique de la fonction $pNi = f(pH)$

Courbe A : 0,5 : 3 : 3

Courbe B : 1,5 : 3 : 3

V. 3. - Détermination de la concentration en glycine libre.

Si dans le cas précédent on peut aisément obtenir un état de référence en acidifiant modérément les solutions, il n'en est plus de même lorsque le coordonné, quoique non lié au métal, existe encore sous deux formes en équilibre. C'est le cas des deux aminoacides employés : la glycine et la DL α alanine. Comme nous l'avons fait dans le système cuivre-acide glycolique-glycine, on pourrait, à un pH de départ choisi, calculer (à l'aide du pH, de la constante d'ionisation et de la concentration totale $[I]_t$) le nombre b de moles de ce constituant sous la forme H_2L^+ par exemple et le considérer comme la variable dans la relation (V-6).

Nous avons préféré opérer de la façon suivante : on neutralise (fig. V-3) par la soude une série de solutions dont la composition figure dans le tableau V-2 et, comme toujours, choisie telle qu'aucun complexe n'est encore formé au début de la neutralisation.

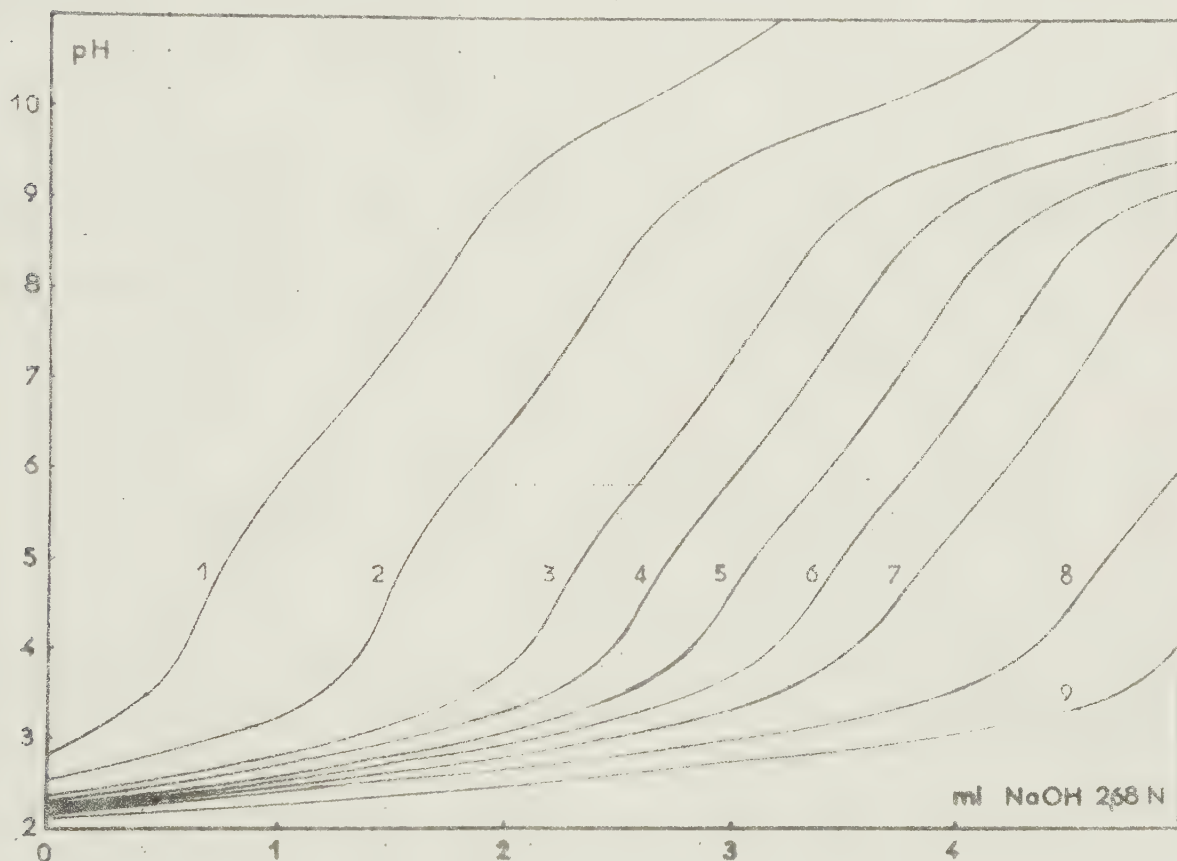


Figure V - 3. - Courbes de neutralisation pour la détermination de $p_{gly} = f(pH)$ pour le rapport des constituants 0,5 : 3 : 3. Compositions du tableau V-2 de la page 158.

A la différence de nos précédentes déterminations, ces solutions ne possèdent pas avant l'addition de soude, le même pH initial mais les valeurs pH_i . Nous aurions pu ajouter suffisamment d'acide fort pour que toutes les courbes de neutralisation se rejoignent à pH_0 , mais en

TABLEAU V - 2 .

Composition des solutions pour la détermination de $p_{\text{gly}} = f(\text{pH})$.

Solu- tion N°	$[\text{gly}]_t$	$\frac{[\text{HClO}_4]}{[\text{gly}]_t} = 2 \cdot 10^{-2}$ mole/l	Solu- tion N°	$[\text{gly}]_t$	$\frac{[\text{HClO}_4]}{[\text{gly}]_t} = 2 \cdot 10^{-2}$ mole/l
1	-	$2,00 \cdot 10^{-2}$ mole/l	6	$7,00 \cdot 10^{-2}$ mole/l	$9,00 \cdot 10^{-2}$ mole/l
2	$2,00 \cdot 10^{-2}$ mole/l	4,00 -	7	8,00 -	10,00 -
3	4,00 -	6,00 -	8	10,00 -	12,00 -
4	5,00 -	7,00 -	9	12,00 -	14,00 -
5	6,00 -	8,00 -			
Série A : $[\text{Ni}]_t = 10^{-2}$ mole/l $[\text{al}]_t = 6 \cdot 10^{-2}$ mole/l			Série B : $[\text{Ni}]_t = 3 \cdot 10^{-2}$ mole/l. $[\text{al}]_t = 6 \cdot 10^{-2}$ mole/l.		

TABLEAU V - 3 .

Calcul et intégration graphique dans la détermination de S_i .

N°	$[\text{gly}]_t$ en mole/l	pH_i	$\text{pH}_2 \text{ gly}_i$	$\partial S / \partial b$	b moles	S_i mole x pH
1	0	2,881	-	-	0	$2,822 \cdot 10^{-3}$
1bis	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,644	2,396	0,396	$1,00 \cdot 10^{-3}$	2,372 -
2	2,00 -	2,575	2,029	0,329	2,00 -	2,012 -
3	4,00 -	2,36	1,648	0,250	4,00 -	1,440 -
4	5,00 -	2,30	1,526	0,226	5,00 -	1,204 -
5	6,00 -	2,245	1,426	0,204	6,00 -	$9,904 \cdot 10^{-4}$
6	7,00 -	2,20	1,342	0,187	7,00 -	7,950 -
7	8,00 -	2,16	1,271	0,174	8,00 -	6,144 -
8	10,00 -	2,095	1,152	0,152	10,00 -	2,884 -
9	12,00 -	2,035	1,057	0,137	12,00 -	0

raison des volumes de réactifs importants mis en jeu (les constantes d'ionisation de la glycine et de la DL α -alanine- $pK_a^H \approx 2,50$ - très voisines : montrent qu'à pH 0,50, il existerait encore 1 % de leur forme zwitterion) la condition d'opérer à volume constant ne serait plus remplie. C'est pourquoi nous avons calculé la variation de la surface potentiométrique $S = f(b)$, b : nombre total de moles de glycine) que l'on aurait obtenu de cette manière. Pour cela, les concentrations $[H_2gly^+]_i$ aux valeurs de pH_i permettent le calcul, d'après V-6, de la différence :

$$pH_{2gly_i} - pH_{2gly_o} = - \frac{\partial S}{\partial b} \text{ où } H_{2gly_o} = [gly]_t \quad (V-7)$$

L'intégration graphique de la courbe représentative $\frac{\partial S}{\partial b} = f'(b)$ de la figure V-4 permet, à une constante près, de calculer la courbe intégrée $S = f(b)$ (tableau V-3) au point initial de nos courbes de neutralisation.

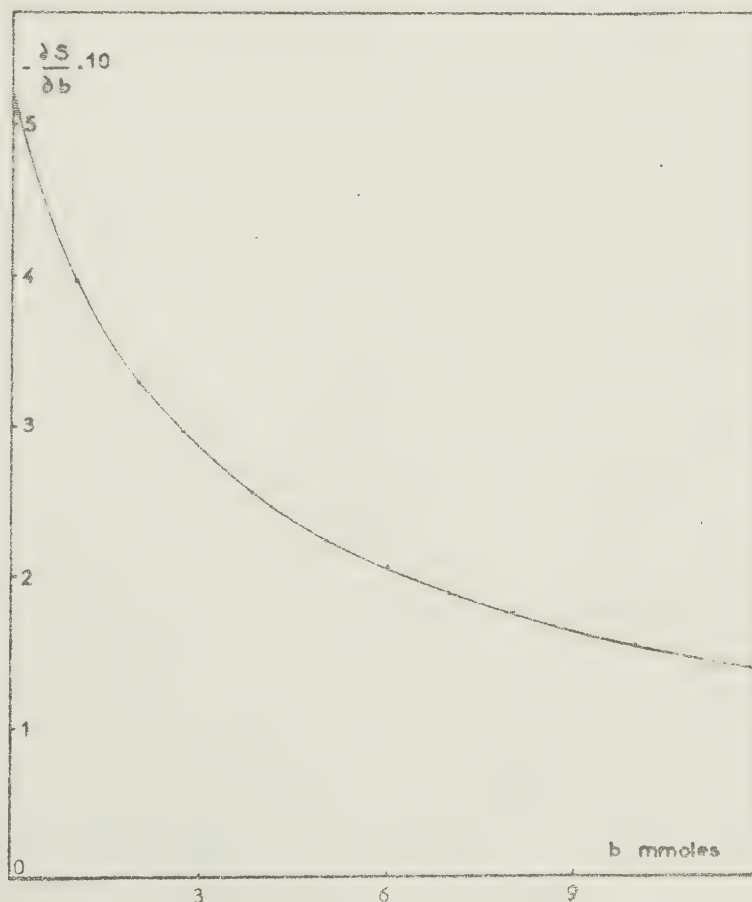


Figure V - 4. - Représentation de $\partial S / \partial b = f'(b)$ dont l'intégration graphique donne $S_i = f(b)$.

La courbe $S_i = f(b)$ ($v = 0$ ml) est tracée figure V-5 en faisant $S_i = 0$ pour $b = 12$ mmoles de glycine.* Elle est la même pour les deux séries de composition A et B puisque le nickel n'intervient pas encore dans les équilibres.

Pour connaître la variation de potentiel de l'espèce H_2gly^+ au cours de la chélation, nous mesurons les surfaces potentiométriques S' correspondant aux courbes expérimentales et les pentes $\partial S / \partial b$ de la famille des courbes $S = S_i + S' = f(b)$ de la figure V-5. La relation (V-7) nous donne alors les valeurs de pH_2gly au cours de la neutralisation.

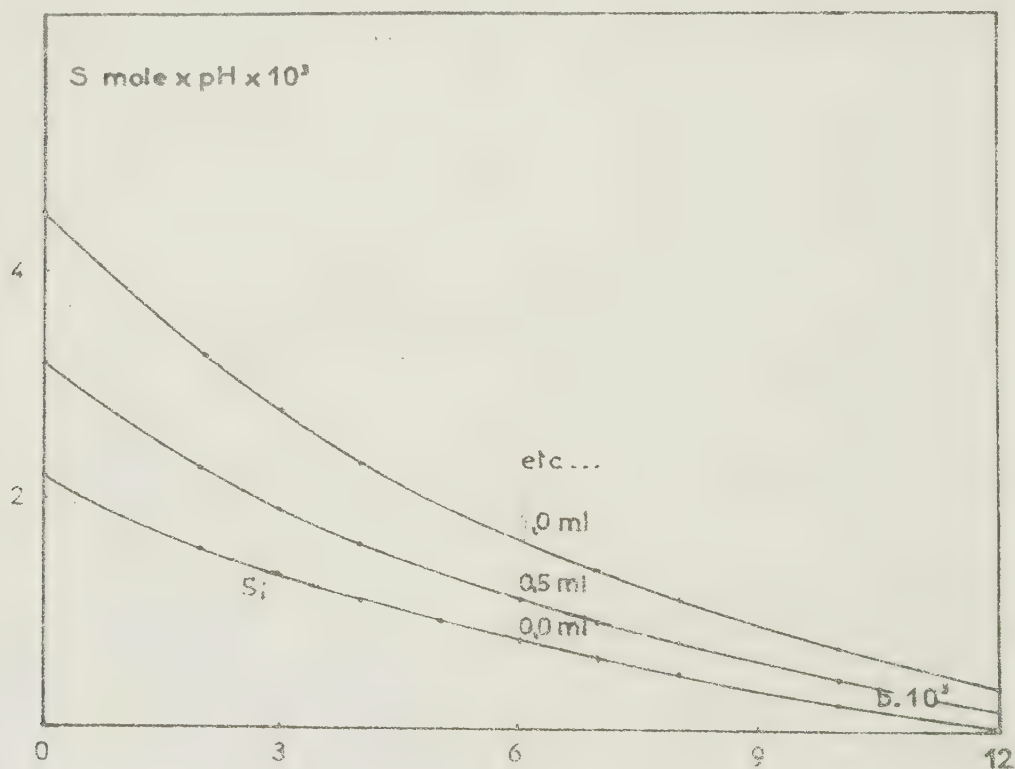


Figure V - 5. - Représentation de $S = f(b)$ pour la détermination de $p gly = f(pH)$.

* En effet il n'est pas utile de calculer la constante d'intégration pour déterminer les valeurs de $\partial S / \partial b$.

Elles permettent à leur tour le calcul de p_{gly} et l'obtention de la fonction $p_{gly} = f(pH)$ (fig. V-6).

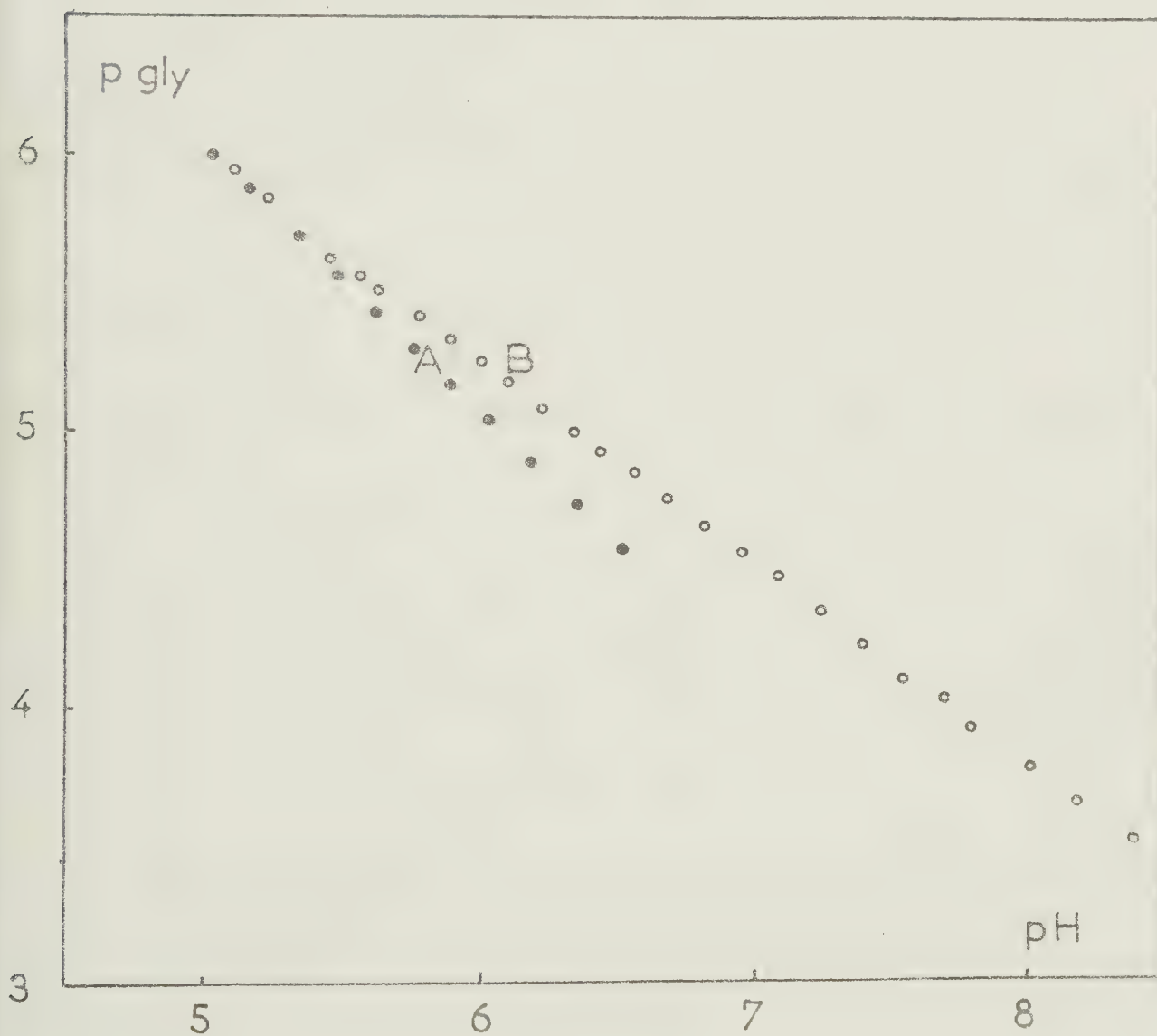


Figure V - 6. - Représentation graphique de la fonction $p_{gly} = f(pH)$.

- Courbe A : 0,5 : 3 : 3
- Courbe B : 1,5 : 3 : 3

V. 4. - Détermination de la concentration en DL α -alanine libre.

Nous aurions pu, bien sûr, opérer de la même façon avec le deuxième coordonné mais il était plus expéditif de déduire sa concentration $[al]$ de la fonction connue $p\ gly = f(pH)$ et de la relation (V.1). Les résultats de ces calculs ont permis de tracer les courbes de la figure V-7.

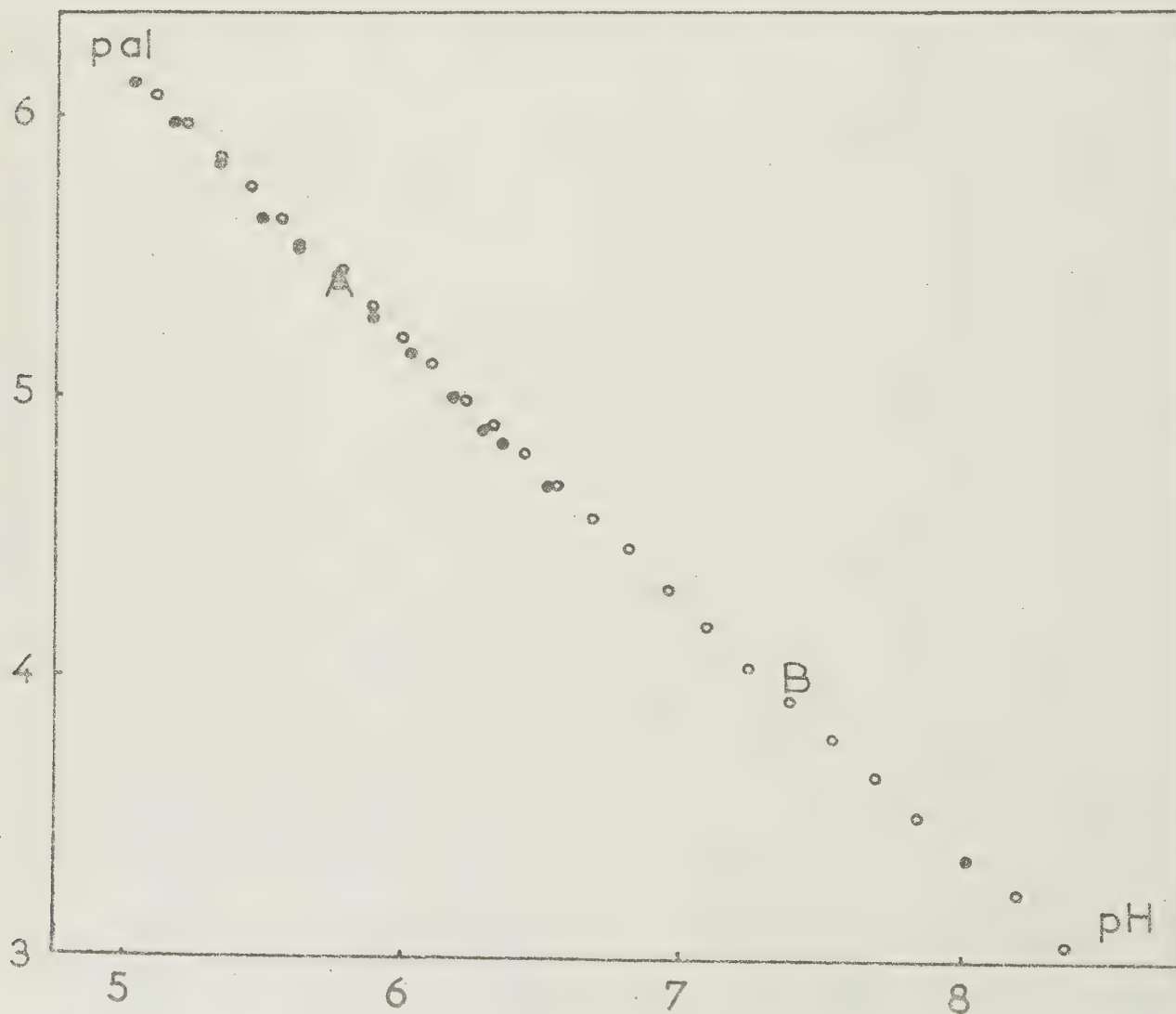


Figure V - 7. - Représentation graphique de la fonction $p\ al = f(pH)$.

- Courbe A : 0,5 : 3 : 3
- Courbe B : 1,5 : 3 : 3

V. 5. - Calcul des constantes de stabilité des chélates mixtes.

Pour un pH donné, nous connaissons les concentrations des constituants libres et les constantes des chélates simples. L'exploitation de ces données à l'aide des relations (V-2), (V-3) et (V-4) doit permettre le calcul des constantes $\beta_{nn'}$ des espèces mixtes. Lorsqu'on augmente le pH, nous avons admis que, par analogie avec les chélates simples, les chélates mixtes formés seront successivement $Ni\ gly\ al$ puis $Ni\ gly_2\ al$ et $Ni\ gly\ al_2$. C'est dans cet ordre que nous avons déterminé leurs constantes de stabilité.

L'expression (V-2) se met sous la forme :

$$[Ni]_t - [nickel\ libre] - [chélates\ simples\ du\ nickel] = [chélates\ mixtes\ du\ nickel]$$

Elle se transforme en introduisant les concentrations et les constantes d'équilibre.

On peut alors poser :

$$F_1 = \frac{[Ni]_t}{[Ni]} = \frac{1 + \sum_1^3 \beta_{n0} [gly]^n + \sum_1^3 \beta_{0n'} [al]^{n'}}{[al] \cdot [gly]}$$

$$\text{soit : } F_1 = \beta_{11} + \beta_{21}[gly] + \beta_{12} [al] \quad (V-8)$$

D'après cette relation, nous pouvons calculer en chaque point de la courbe de neutralisation choisie correspondant à la composition 1,5 : 3 : 3 la valeur de F_1 . Par ailleurs, la relation (V-1) indique que $[al]$ et $[gly]$ sont reliés linéairement, ce qui implique que lorsque $[gly]$ tend vers zéro, $[al]$ tend également vers zéro et $\log F_1$ vers $\log \beta_{11}$. Nous avons porté sur la figure V-8 les couples de points $\log F_1 = f(gly)$ (tableau V-4) et obtenu $\log \beta_{11}$ pour $[gly] = 0$. On trouve $\log \beta_{11} = 10,90$.

Le fait que la courbe représentative $\log F_1 = f(\text{gly})$ n'est jamais une horizontale indique l'existence des chélates mixtes tricoordonnés même aux faibles valeurs de $[\text{gly}]$. Aussi nous chercherons à obtenir une meilleure valeur de $\log \beta_{11}$ en utilisant les valeurs des constantes β_{21} et β_{12} que nous allons calculer.

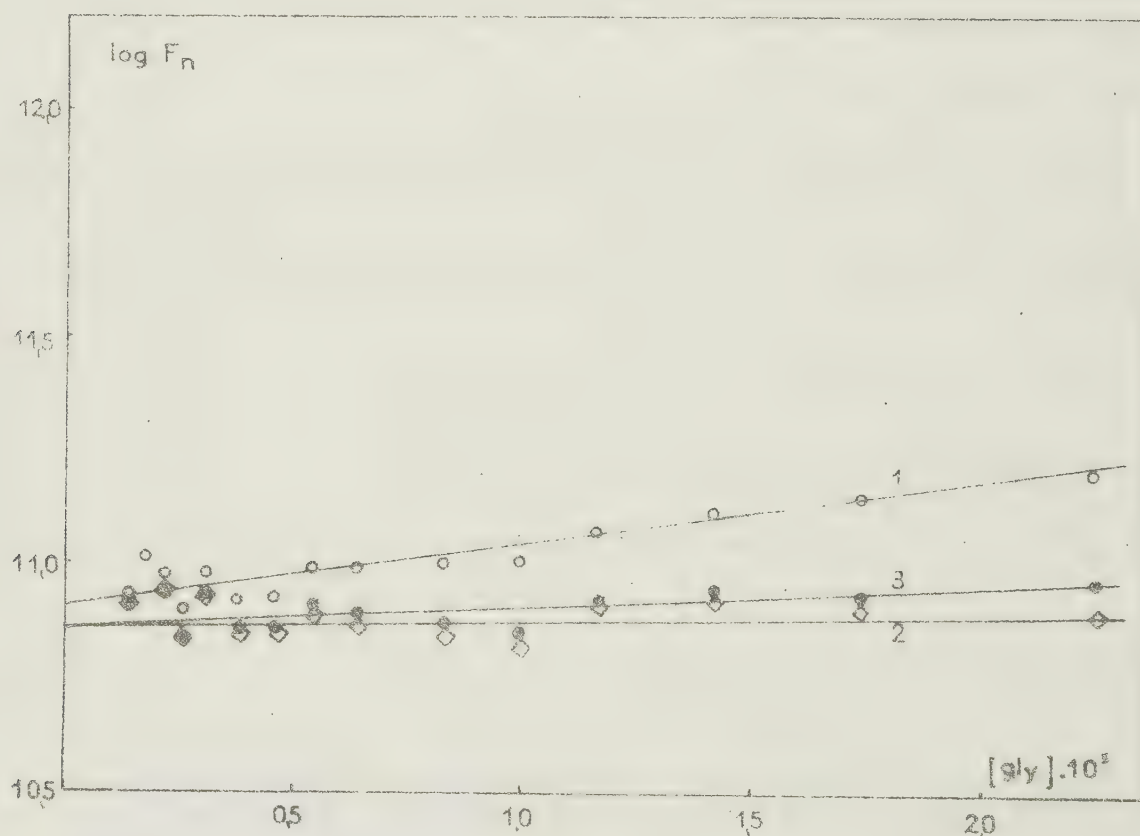


Figure V - 8. - Représentation de $\log F_n = f(\text{gly})$ pour la détermination de $\log \beta_{11}$.

Courbe 1 $\log F_1 = f(\text{gly})$,

Courbe 2 $\log F_2 = f(\text{gly})$,

Courbe 3 $\log F_3 = f(\text{gly})$.

TABLEAU V - 4 .

Calcul des fonctions $\log F_1$, $\log F_2$, $\log F_3 = f(\text{gly})$ NaClO_4 M - 25°C.
pour le rapport 1,5 : 3 : 3. $[\text{Ni}]_t = 3,00 \cdot 10^{-2}$ $[\text{gly}]_t = [\text{al}]_t = 6 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

pH	p gly	p al	p Ni	$\log F_1$	$\log F_2$	$\log F_3$
5,22	5,85	5,98	1,88	10,94	10,91	10,91
5,45	5,67	5,75	2,03	10,99	10,97	10,97
5,56	5,58	5,64	2,10	10,90	10,83	10,83
5,67	5,51	5,54	2,20	10,99	10,94	10,94
5,78	5,42	5,43	2,29	10,92	10,84	10,85
5,89	5,33	5,32	2,41	10,93	10,84	10,86
6,00	5,26	5,21	2,54	10,99	10,90	10,91
6,10	5,19	5,12	2,65	10,99	10,88	10,89
6,23	5,08	4,99	2,83	11,00	10,85	10,87
6,33	5,00	4,90	2,97	11,01	10,83	10,85
6,44	4,93	4,80	3,14	11,09	10,91	10,93
6,56	4,85	4,69	3,34	11,13	10,93	10,95
6,69	4,75	4,57	3,55	11,16	10,90	10,94
6,82	4,65	4,47	3,78	11,21	10,90	10,95

- Calcul de β_{21} . Des relations (V-2) et (V-4) nous avons tiré l'expression de la concentration $[\text{Ni gly}_2 \text{ al}]$ en fonction des concentrations connues.

$$[\text{Ni gly}_2 \text{ al}] = [\text{gly}]_t - [\text{Ni}]_t - [\text{gly}] \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_1^{\text{H}}} \right) + [\text{Ni}] \left(\sum_{n=1}^3 \beta_{0n} [\text{al}]^{n'} - \beta_{20} [\text{gly}]^2 - 2 \beta_{30} [\text{gly}]^3 \right) \quad (\text{V-9})$$

Les valeurs de $[\text{Ni gly}_2 \text{ al}]$ ainsi calculées et celles de p Ni, p al, p gly permettent d'obtenir $\log \beta_{21}$ (tableau V-5) et la moyenne des résultats s'exprime par $\log \beta_{21} = 15,50$.

- Calcul de β_{12} . La forte valeur de β_{21} que nous venons d'obtenir laisse penser que seule une faible partie du nickel se trouve sous la forme Ni gly al_2 . En effet, la valeur de sa concentration est calculée à l'aide de

l'expression suivante déduite des relations (V-2) (V-3) et (V-4):

$$[\text{Ni al}_2 \text{ gly}] = \frac{1}{4} \left([\text{Ni}]_t + [\text{al}]_t + [\text{gly}]_t - [\text{al}] - [\text{H al}] - [\text{gly}] - [\text{H gly}] \right. \\ \left. - 4[\text{Ni al gly}_2] - 3[\text{Ni al gly}] - 2[\text{Ni al}] - 2[\text{Ni gly}] \right. \\ \left. - 3[\text{Ni al}_2] - 3[\text{Ni gly}_2] - 4[\text{Ni al}_3] - 4[\text{Ni gly}_3] \right) \quad (\text{V-10}),$$

ne devient appréciable qu'aux valeurs élevées du pH. Dans ces conditions, la constante β_{12} calculée s'exprime par $\log \beta_{12} = 14,40$ (moyenne de quatre valeurs - Tableau V-5, colonnes 7 et 8).

TABLEAU V-5.

Calcul de $\log \beta_{21}$ et $\log \beta_{12}$ pour le rapport 1,5 : 3 : 3.

pH	p Ni	p gly	p al	[Ni gly ₂ al]	log β_{21}	[Ni gly al ₂]	log β_{12}
6,44	3,14	4,93	4,80	0,59.10 ⁻²	15,57	-	-
6,56	3,34	4,85	4,69	0,73 -	15,59	-	-
6,69	3,55	4,75	4,57	0,84 -	15,54	-	-
6,82	3,78	4,65	4,47	0,91 -	15,51	-	-
6,96	4,02	4,56	4,31	1,21 -	15,54	-	-
7,10	4,26	4,47	4,18	1,40 -	15,53	-	-
7,25	4,55	4,34	4,04	1,40 -	15,42	-	-
7,40	4,88	4,22	3,92	1,49 -	15,41	-	-
7,55	5,23	4,08	3,78	1,51 -	15,35	-	-
7,70	5,52	4,02	3,64	1,80 -	15,46	-	-
7,85	5,90	3,91	3,51	1,88 -	15,50	3,5.10 ⁻³	14,38
8,02	6,32	3,78	3,36	1,97 -	15,53	3,4 -	14,35
8,20	6,74	3,64	3,21	2,03 -	15,55	4,2 -	14,43
8,38	7,16	3,50	3,05	2,09 -	15,53	4,2 -	14,41

En introduisant les valeurs β_{21} et β_{12} dans (V-8), on atteint la constante β_{11} avec une meilleure approximation. La relation (V-8) devient:

$$F_2 = F_1 - \beta_{21} [\text{gly}] - \beta_{12} [\text{al}] = \beta_{11} \quad (\text{V-11}).$$

La courbe représentative (fig. V-8, courbe 2) des valeurs $\log F_2 = f(\text{gly})$ (tableau V-4, colonne 6) est alors une horizontale d'ordonnée $\beta_{11} = 10,85$.

Remarquons qu'en traçant sur la même figure la courbe 3 représentative de la variation $\log F_3 = f(\text{gly})$ (tableau V-4, colonne 7) où F_3 est la fonction F_1 corrigée du seul terme $\beta_{12} [\text{gly}]$, nous n'obtenons pas une horizontale : la fonction croît régulièrement avec $[\text{gly}]$ (donc avec $[\text{al}]$), ce qui confirme l'existence, quoiqu'en faible quantité, du chélate mixte Ni gly al_2 .

De l'exploitation des données que nous possédons, nous avons donc montré l'existence des espèces mixtes répondant aux formules : Ni al gly , Ni al gly_2 , $\text{Ni al}_2 \text{ gly}$ dont les stabilités s'expriment par :

$$\log \beta_{11} = \underline{10,85} ; \quad \log \beta_{21} = \underline{15,50} ; \quad \log \beta_{12} = \underline{14,40}.$$

En utilisant les données relatives à la neutralisation de la solution contenant les trois constituants dans le rapport des réactifs $[\text{Ni}]_t : [\text{gly}]_t : [\text{al}]_t = 0,5 : 3 : 3$, nous avons pu confirmer la valeur de la constante β_{11} puisque la moyenne des chiffres de la 5ème colonne du tableau V-6 s'établit à $\log \beta_{11} = 10,88$. Les données pour ce rapport 0,5 : 3 : 3 sont cependant trop peu précises pour en déduire des valeurs acceptables pour les constantes β_{12} et β_{21} .

TABLEAU V - 6.

Calcul de $\log \beta_{11} = \log F_2$ pour le rapport 0,5 : 3 : 3.

pH	p Ni	p gly	p al	$\log F_2$
5,03	2,25	6,00	6,12	-
5,17	2,33	5,87	5,98	10,70
5,34	1,45	5,70	5,82	10,78
5,49	2,64	5,56	5,67	11,20
5,63	2,73	5,42	5,54	10,92
5,77	2,87	5,29	5,40	10,95
5,90	3,06	5,16	5,28	10,87
6,04	3,26	5,03	5,14	10,85
6,19	3,51	4,88	5,00	10,82
6,36	3,82	4,72	4,83	11,00
6,53	4,15	4,56	4,67	10,70

V. 6. - Conclusions.

L'étude du système nickel-glycine-alanine révèle bien, comme on pouvait le prévoir, l'existence de deux chélates simples Ni gly_2 et Ni al_2 , ainsi que d'un mixte Ni gly al , correspondant à la coordinence quatre du cation. En outre, lorsque le pH s'élève, la coordinence six se manifeste avec les chélates simples Ni gly_3^- , Ni al_3^- et les mixtes $\text{Ni gly}_2 \text{ al}^-$, Ni gly al_2^- .

Si nous rapprochons à présent les résultats obtenus pour la chélation du nickel avec les deux premiers aminoacides de ceux que nous avons exposés au chapitre IV pour la chélation du cuivre, nous pouvons formuler quelques remarques importantes concernant la stabilité des espèces simples et mixtes :

a) les chélates simples de la glycine avec le cuivre et avec le nickel sont plus stables que ceux de l'alanine, quel que soit le nombre des positions de coordination occupées. La diminution de la stabilité des chélates avec l'augmentation du nombre d'atomes de la molécule d'acide aminé ressortait en outre de nos résultats obtenus avec le cuivre et la tyrosine ainsi que d'autres travaux antérieurs.

b) La composition des deux chélates mixtes $\text{Ni gly}_2 \text{ al}^-$ et Ni gly al_2^- où le premier apparaît nettement plus stable que le second, confirme encore cette fixation préférentielle sur le cation des molécules d'acides aminés les plus petits.

c) La remarque à notre avis, la plus importante par sa nouveauté et par son caractère d'imprévu, c'est le renforcement de la stabilité qui résulte du caractère dissymétrique de la chélation mixte. Déjà signalée par nous dans le cas des complexes du cuivre, quelle que soit la force ionique du milieu (Chap. IV), nous constatons que cet accroissement de stabilité devient encore nettement plus marqué dans le cas des chélates mixtes du nickel où se manifeste une plus grande dissymétrie dans la structure, du fait de la coordinence six.

CHAPITRE VI.

ISOLEMENT ET CARACTERISATION DE
QUELQUES CHELATES MIXTES DU CUIVRE.

Dans toutes les solutions étudiées comportant du cuivre et deux agents de chélation, à l'exception du système cuivre-acide sulfosalicylique-tyrosine, nous avons pu mettre en évidence la formation d'un chélate mixte de formule générale CuLL' . Grâce aux valeurs précises des constantes de stabilité que nous avons pu établir pour nos conditions de travail, il nous a été possible de tracer, pour ces conditions, les courbes de répartition du cuivre entre les divers chélates (simples et mixtes), courbes faisant apparaître les domaines de pH et les rapports de concentrations où les mixtes existent en quantité prépondérante. Ainsi nous avons pu nous rendre compte, qu'à l'exception du chélate mixte cuivre-acide glycolique-glycine qui, du fait de sa constante intermédiaire est toujours accompagné des deux chélates simples, il existe des chances de pouvoir séparer ces individus mixtes à l'état cristallisé pur.

Si les chélates simples à l'état solide sont en général bien décrits, il n'a jamais été obtenu, à notre connaissance, beaucoup de cristaux de chélates mixtes. En parvenant à isoler ainsi ceux dont nous avons effectué l'étude à l'état dissous, nous allons pouvoir apporter de nouvelles preuves concernant l'individualité de ces espèces mixtes. En outre, il s'avérera très intéressant d'étudier concurremment avec celle des simples, la stabilité thermique de ces mixtes et de comparer, pour toute cette série de chélates, les stabilités ioniques et thermiques.

VI. 1. - Isolement des chélates simples et mixtes.

VI. 1.1. - Obtention des cristaux de chélates simples.

Nous avons préparé sans difficulté les espèces simples, déjà connues, dont nous voulions comparer les caractéristiques à celles de nos mixtes.

- bis glycinato-cuivre (II) et bis DL α alaninato cuivre (II).

Suivant le mode de préparation décrit par CUNNINGHAM (33), nous avons ajouté à une solution aqueuse de glycine ou d'alanine, de l'acétate de cuivre. Par refroidissement lent se sont déposées de fines aiguilles bleues de glycinato (ou d'alaninato) de cuivre qui furent recristallisées dans l'eau. Les cristaux obtenus furent ensuite séchés sous courant d'air sec.

- bis L⁽⁻⁾ tyrosinato cuivre (II).

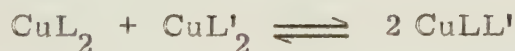
A une solution de tyrosine dans l'eau, neutralisée par la quantité juste équivalente de soude, on a ajouté du sulfate de cuivre en quantité inférieure au rapport $\text{Cu/Ty} = 1/2$. Par concentration de la solution, on a obtenu de fins cristaux bleu sombre peu solubles, qu'on a recristallisés et séchés comme précédemment.

- bis sulfo 5 salicylato cuprate de sodium.

A une solution d'acide sulfosalicylique neutralisée par trois fois la quantité équivalente de soude, on a ajouté du perchlorate de cuivre. La solution vert sombre obtenue a laissé déposer de beaux cristaux verts par évaporation lente.

VI. 1. 2. - Obtention des cristaux de chélates mixtes.

Bien que les courbes de répartition du cuivre entre les divers complexes nous aient montré que, dans un domaine de pH et de concentrations appréciables, le mixte se formait en quantité prépondérante, puisque sa stabilité est supérieure à celle des simples, il n'a pas été pour autant très facile de faire cristalliser ce mixte en raison de sa grande solubilité. Après d'assez nombreux tâtonnements sur le choix des réactifs, de leur rapport et de la nature du milieu, nous avons finalement réussi à isoler les cristaux cherchés en partant des cristaux de chélates simples qu'on dissolvait en milieu aqueux afin de réaliser l'équilibre :



qu'il était possible de déplacer vers la droite en précipitant le mixte par addition d'un mauvais solvant à la solution ou, éventuellement, par évaporation lente.

- DL α alaninato glycinato cuivre (II).

Le mélange équimoléculaire, en solution aqueuse, d'alaninate et de glycinate de cuivre est précipité par addition d'alcool. Après lavage à l'alcool les cristaux bleus obtenus sont séchés sur courant d'air pendant vingt-quatre heures.

- glycinato - L⁽⁻⁾ tyrosinato cuivre (II).

Un mélange 3 : 1 de glycinate et de tyrosinate de cuivre est dissous dans une solution aqueuse à 30 % de diméthylsulfoxyde. A froid, on obtient des cristaux fins, qui précipitent lentement. Après un soigneux lavage à l'alcool ils sont séchés sous courant d'air sec.

- DL α alaninato - L⁽⁻⁾ tyrosinato cuivre (II).

En opérant comme dans le cas précédent, nous avons obtenu des cristaux fins bleu sombre.

- glycinato - sulfo 5 salicylato cuprate de sodium.

Le mélange équimoléculaire du glycinate et de sulfosalicylate de cuivre dissous dans l'eau conduit par évaporation lente à un produit bleu clair bien cristallisé. Il est séché 24 heures sous courant d'air sec.

- DL α - alaninato - sulfo 5 salicylato cuprate de sodium.

L'application du mode de préparation précédent n'a permis d'obtenir qu'un mélange du chélate mixte et des simples.

VI. 2. - Caractérisation des cristaux de chélates mixtes.

Pour nous assurer de l'individualité des espèces mixtes isolées, nous avons fait appel aux diagrammes de poudre Debye-Scherrer et aux courbes d'analyse thermogravimétrique, ces déterminations étant effectuées d'une part sur les mixtes et d'autre part sur les chélates simples qui avaient servi à les préparer.

VI. 2.1. - Examen radiocristallographique.

Sur tous nos types de cristaux, nous avons effectué des diagrammes de poudre en utilisant une chambre du type SEEMANN-BOHLING et la radiation K_{α} du chrome monochromatisée. Les clichés X ainsi obtenus présentent, dans tous les cas, un très grand nombre de raies résultant de la très faible symétrie des réseaux cristallins. Leur indexation étant exclue, nous nous contenterons de représenter sur les figures VI-1 à VI-5 la position des raies les plus importantes ainsi que leurs

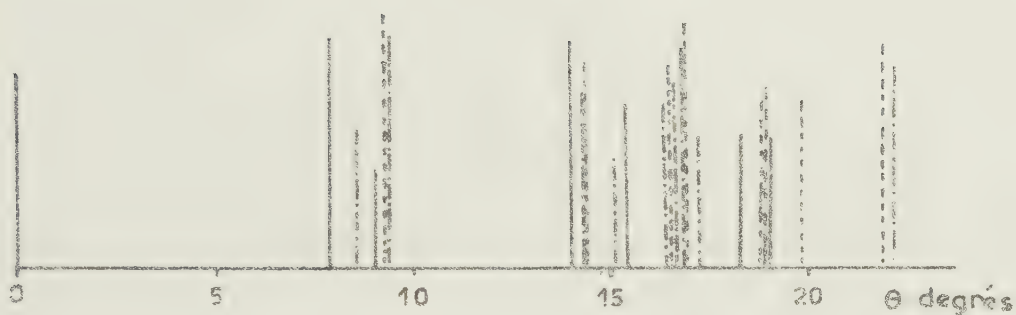


Figure VI - 1 ----- $\text{Cu al}_2, \text{H}_2\text{O}$
 ————— $\text{Cu gly}_2, \text{H}_2\text{O}$
 - · - · - $\text{Cu gly al}, \text{H}_2\text{O}$

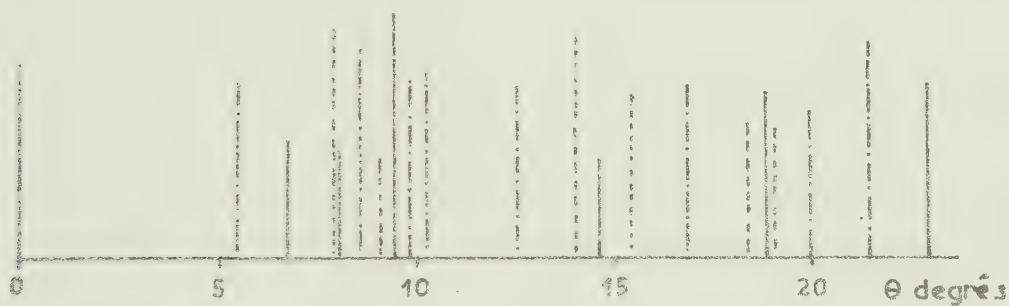


Figure VI - 2 ----- $\text{Cu gly}_2, \text{H}_2\text{O}$
 ————— $\text{Cu ASS}_2, 10 \text{H}_2\text{O}$
 - · - · - $\text{Cu ASS gly}, 4 \text{H}_2\text{O}$

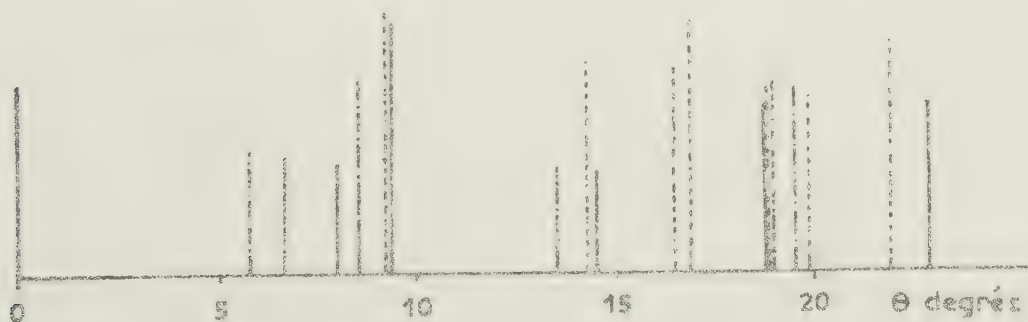


Figure VI - 3 ----- $\text{Cu al}_2, \text{H}_2\text{O}$
 ————— $\text{Cu ASS}_2, 10 \text{H}_2\text{O}$
 - · - · - $\text{Cu al ASS}, n \text{H}_2\text{O}$

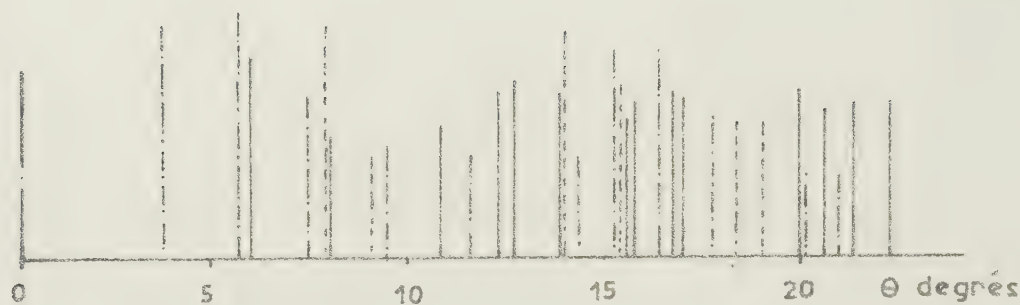


Figure VI - 4 ----- $\text{Cu gly}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 ————— Cu Ty_2
 - - - - - $\text{Cu gly Ty} \cdot \text{H}_2\text{O}$

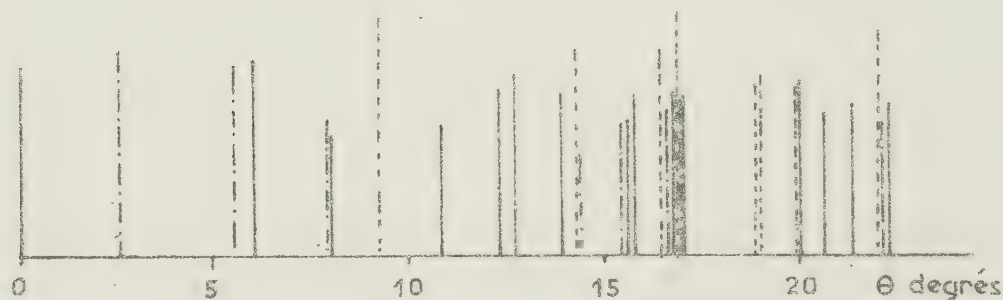


Figure VI - 5 ----- $\text{Cu al}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 ————— Cu Ty_2
 - - - - - $\text{Cu al Ty} \cdot \text{H}_2\text{O}$

intensités respectives en superposant, sur le même diagramme, les clichés des deux simples et celui du mixte. Sur tous ces diagrammes, on voit que les raies caractéristiques de chaque espèce sont suffisamment individualisées pour permettre l'identification de la phase cristalline. C'est ainsi que nous avons pu vérifier l'isolement des espèces mixtes Cu-gly-al , Cu-gly-ASS , Cu-gly-Ty et Cu-al-Ty (les deux dernières, du fait de leur état très divisé présentaient des raies de diffraction peu nettes mais cependant nettement distinctes des espèces simples). Par contre, toutes les cristallisations que nous avons pu faire dans le système $\text{Cu-alanine-acide sulfosalicylique}$ n'ont jamais permis d'isoler le mixte pur et le diagramme X s'est toujours présenté comme celui de la figure VI-3.

VI. 2.2. - Analyse thermogravimétrique.

Les courbes thermopondérales (masse-température) enregistrées sur une thermobalance A. D. A. M. E. L. Th. 59 à enregistrement graphique nous ont permis de déterminer les taux d'hydratation des cristaux et les diverses températures intéressantes. Nous n'avons pas jugé utile d'approfondir les mécanismes de pyrolyse et la nature des produits intermédiaires. Les principaux résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau VI-1 (page 176).

Comme on le voit, les glycinate, alaninate et tyrosinate de cuivre se décomposent à des températures très voisines et il en est de même de leurs mixtes. Les courbes thermopondérales du glycinate, de l'alaninate et de l'alaninato-glycinate sont sinon confondues, du moins extrêmement voisines. Nous n'avons reproduit, à titre d'exemple, pour la série des chélates avec les aminoacides, que celle de la figure VI-6 où la courbe I représente la décomposition du mixte $\text{Cu gly Ty} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la courbe II celle du mélange équimoléculaire $\text{Cu gly}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et Cu Ty_2 .

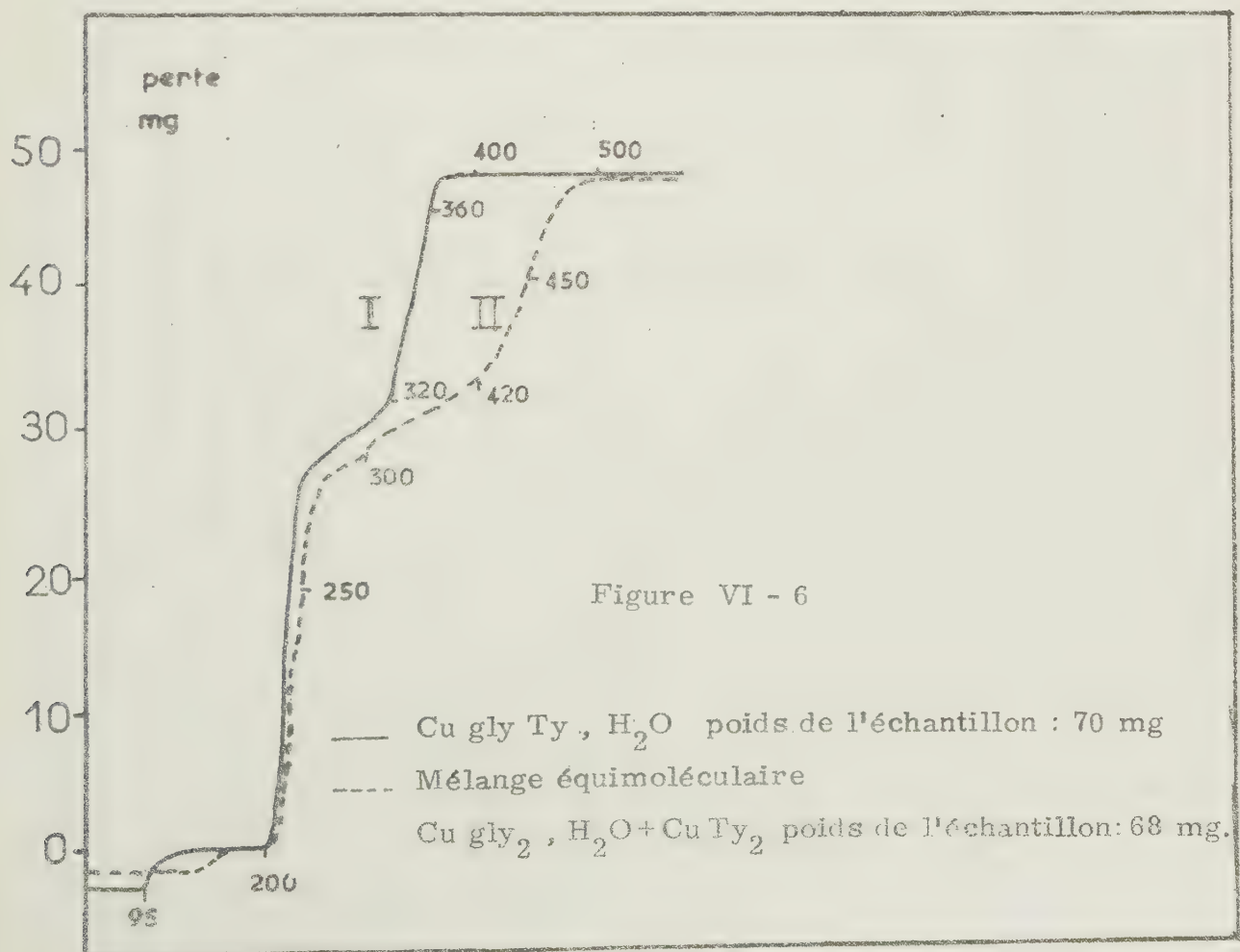


TABLEAU VI - I.

Thermogravimétrie à la pression atmosphérique.
(Programme : 150 °C/h.)

Chélates	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	% H ₂ O		% Cu	
				exp.	théor.	exp.	théor.
Cugly ₂ , H ₂ O	130	210	-	7,75	7,85	27,75	27,66
Cual ₂ , H ₂ O	125	215	-	6,85	7,00	25,2	24,65
CuTy ₂	-	225	420	-	-	15,4	14,99
CuASS ₂ , 10 H ₂ O ^(*)	55	298	-	23,2	23,47	8,35	8,27
Cuglyal, H ₂ O	135	180	-	7,65	7,40	26,45	26,07
CuglyTy, H ₂ O	95	210	320	5,9	5,37	19,3	18,92
CualTy, H ₂ O	110	215	340	4,8	5,15	18,45	18,16
CuASSgly, 4 H ₂ O ^(*)	60	245	-	15,15	15,28	12,9	13,46

T₁ : température de début de déshydratation.

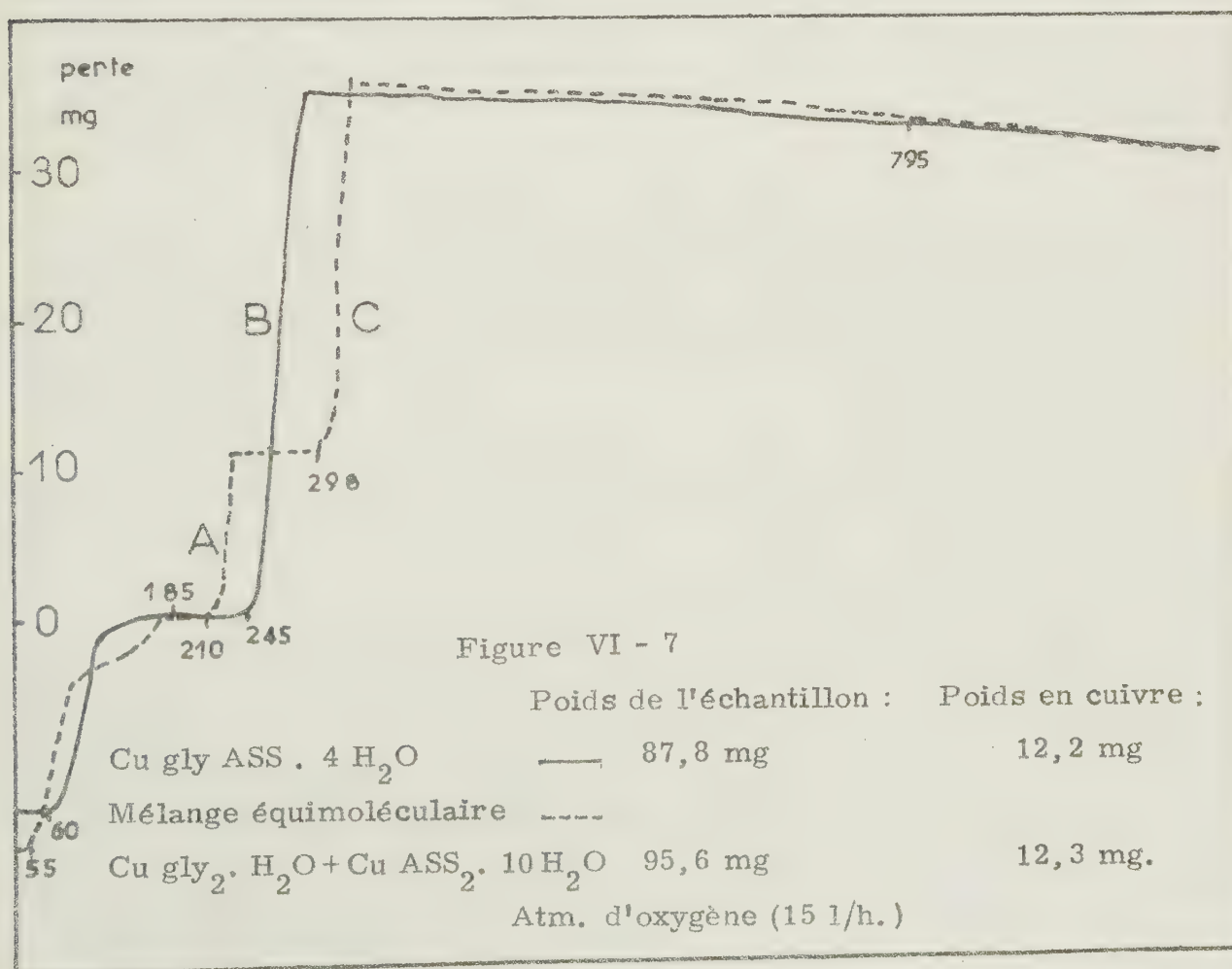
T₂ : température de début de décomposition.

T₃ : température de début de la deuxième phase de décomposition

(*) : Thermogravimétrie opérée sous atmosphère d'oxygène.

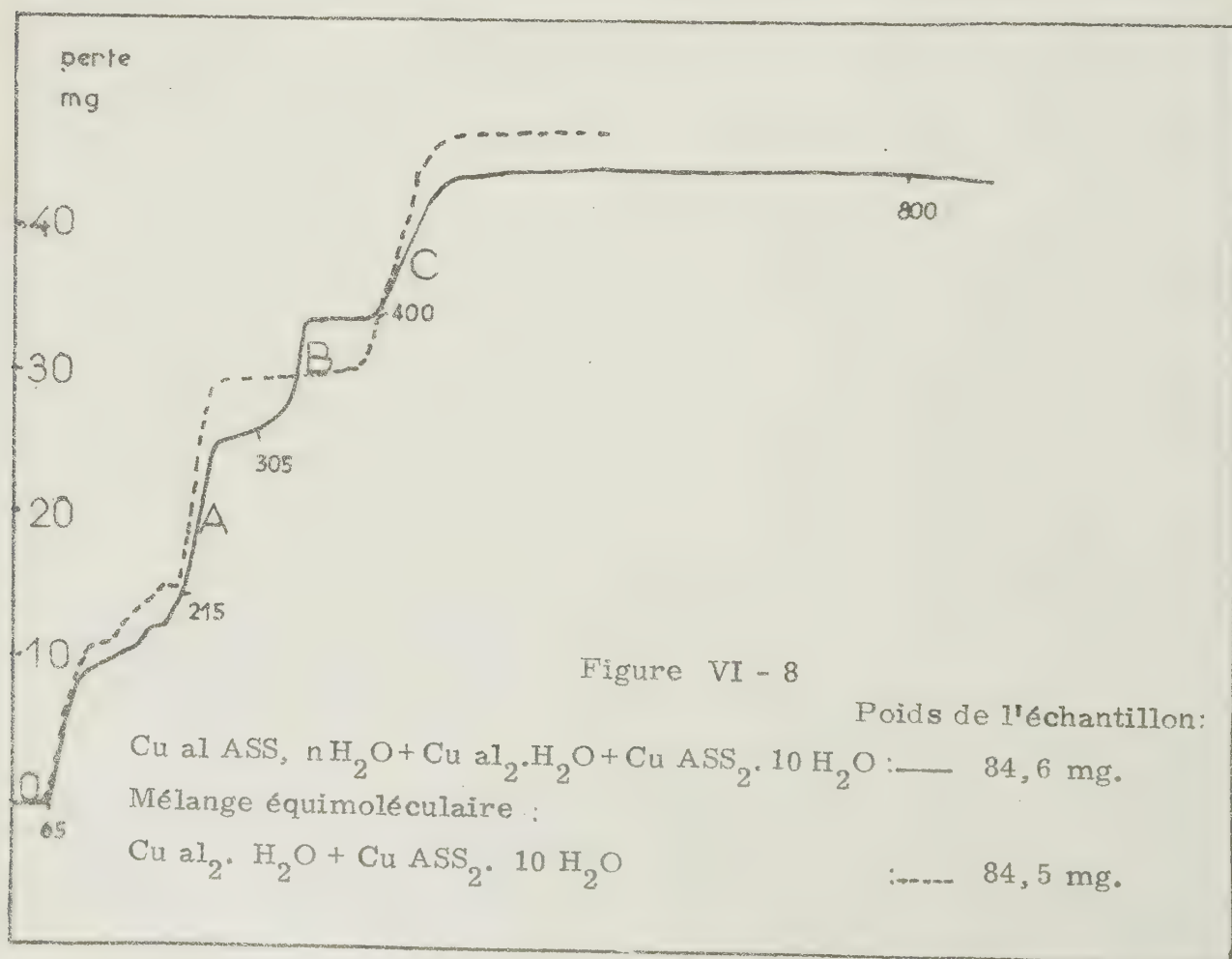
Comme les masses d'échantillons engagées pour ces deux essais correspondent à la même quantité de cuivre, on remarque que, malgré leur allure semblable, les deux courbes sont nettement distinctes ; le mixte commence à se déshydrater avant l'alaninate et se décompose nettement plus facilement et plus rapidement que le mélange. Cette analyse thermogravimétrique apporte donc une nouvelle preuve en faveur de l'individualité du chélate mixte.

Cette preuve apparaît plus manifeste encore dans l'examen de la figure VI-7 qui reproduit les courbes de thermolyse du mixte $\text{Cu gly ASS}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et du mélange $\text{Cu gly}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu ASS}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ effectuées toujours sur des échantillons correspondant au même poids de cuivre, à une vitesse de $150^\circ/\text{h}$. et sous courant d'oxygène (15 l/h.), nécessaire pour faciliter la combustion du coordinat organique.



On notera, en particulier, que le mixte se décompose rapidement à partir de 245°C et en une seule étape (région B du thermogramme) tandis que le mélange des chélates simples laisse bien apparaître les deux stades de décomposition du glycinate (région A) et du sulfosalicylate (région C).

Enfin, si nous comparons la décomposition des cristaux contenant le mixte $\text{Cu al ASS}_n \text{H}_2\text{O}$ et les deux chélates simples $\text{Cu al}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu ASS}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ avec celle du mélange ne contenant que ces deux derniers (courbes de la figure VI-8), on constate qu'il y a une différence très significative entre les deux thermogrammes. On l'interprète facilement en attribuant aux principales pertes de poids les significations suivantes : A = décomposition de l'alaninate Cu al_2 ; C = décomposition du sulfosalicylate Cu ASS_2 , B = décomposition du mixte Cu al ASS . Ce thermogramme confirme donc que les cristaux isolés dans le système ternaire étaient bien constitués (comme le révélaient déjà les spectres X) par un chélate mixte mélangé aux deux chélates



simples et d'après les valeurs respectives des pertes de poids, on peut même estimer que ce mélange contenait approximativement 30 % de mixte et 35 % de chacun des simples.

VI. 3. - Remarques sur la stabilité thermique des chélates précédents.

Les résultats de l'étude thermogravimétrique tels qu'ils apparaissent dans le tableau VI-1 suggèrent les remarques complémentaires suivantes qui paraissent intéressantes.

D'une part, si l'on compare les températures T_2 qui sont relatives au début de décomposition des cristaux déshydratés, on constate que les chélates simples CuL_2 du cuivre avec les trois aminoacides étudiés ont des stabilités thermiques très voisines (elles augmentent légèrement avec le poids moléculaire du coordinaat). Par contre, la stabilité des mixtes correspondants CuLL' est légèrement inférieure à celle des simples (cas de Cu gly al) ou de l'ordre de celle du moins stable (cas de Cu gly Ty et Cu al Ty).

Si l'on compare à présent les deux chélates simples Cu gly_2 et Cu ASS_2 , on constate que leurs températures de décomposition sont nettement différentes, le sulfosalicylate étant notablement plus stable ; dans ce cas le mixte Cu gly ASS présente une stabilité intermédiaire mais sa température de décomposition est cependant plus proche de celle du chélate simple le moins stable.

Ces quelques chiffres font donc ressortir que, pour les chélates étudiés, la dissymétrie des liaisons de chélation provoque une diminution de la stabilité thermique.

Cette remarque nous paraît d'autant plus intéressante qu'en établissant un parallèle entre la stabilité ionique et la stabilité thermique de ces chélates, c'est-à-dire en comparant leurs constantes de stabilité et leurs températures de décomposition, on constate que plus ces complexes sont stables vis-à-vis de leur dissociation ionique, moins ils le sont vis-à-vis de leur décomposition thermique. Ainsi, cette série de chélates simples et mixtes du cuivre suit correctement une règle qu'avaient commencé de dégager les travaux antérieurs de BOCQUET et PÂRIS sur les oxinates et ses dérivés (21 bis), de THOMAS et PÂRIS sur les picolates (136 bis) et sur les quinaldates (136 ter).

On ne saurait suffisamment insister ici sur l'intérêt qu'il y aurait à disposer de données analogues sur des chélates simples et mixtes beaucoup plus nombreux et plus divers pour savoir dans quelle mesure cette règle se généralise. Si tel était le cas il conviendrait évidemment d'en rechercher une interprétation théorique.

CONCLUSIONS GENERALES.

La façon d'aborder quantitativement les équilibres en solution fait l'objet de notre premier chapitre. Il nous était en effet apparu commode de donner d'abord une vue d'ensemble des principes et des méthodes avant d'en détailler l'application à l'étude des complexes particuliers faisant l'objet de notre travail.

On peut remarquer que les méthodes que nous avons choisies pour exploiter nos données expérimentales sont, de façon très générale, caractérisées par ce fait que les constantes de stabilité cherchées figurent comme paramètres dans des équations représentatives des équilibres.

Les systèmes d'équations ainsi établis peuvent ensuite être résolus par des méthodes graphiques ou purement algébriques. Les données ainsi exploitées provenaient exclusivement de mesures potentiométriques effectuées dans des conditions bien précisées de température et de force ionique. Sans prétendre que des données spectrophotométriques ou polarographiques soient inutilisables pour la résolution des systèmes complexes comportant des chélates mixtes, nous avons préféré les déterminations de potentiel parce qu'elles sont, à notre avis, plus faciles à effectuer avec précision et présentent une plus grande généralité d'emploi.

Ces méthodes furent d'abord appliquées aux systèmes simples afin de déterminer les constantes relatives aux agents de chélation H-L ainsi que celles des chélates simples M-L. Les résultats obtenus ainsi, qui font l'objet du Chapitre II, ne peuvent être considérés comme une réédition pure et simple de la littérature antérieure ; indépendamment de leur valeur de test vis-à-vis des méthodes appliquées, les conditions précises de température et de force ionique que nous nous étions fixées et l'importance que nous attachions à l'étude de la variation du rapport des constituants, nous obligeaient à reprendre pratiquement toutes les déterminations antérieures, condition essentielle pour disposer, au départ, de données homogènes.

L'étude potentiométrique de la chélation mixte est ensuite exposée dans trois chapitres, deux d'entre eux (III et IV) traitent des chélates du cuivre et l'autre (V) de ceux du nickel. Tandis que les quelques auteurs qui nous avaient précédé dans ce genre d'étude n'avaient généralement abouti qu'à des résultats très partiels, tels, par exemple, que les constantes de stabilité des seuls équilibres du type :



Nous avons tenu, quant à nous, à envisager le problème sous son maximum de généralité, d'une part en établissant les constantes de stabilité des équilibres vraiment caractéristiques des espèces mixtes :



et d'autre part en exploitant nos données potentiométriques précises au moyen des méthodes graphiques ou algébriques les plus générales. Comme nous avons, en outre, estimé qu'il est encore plus indispensable de multiplier les recoupements et vérifications dans le cas des systèmes complexes que dans celui des systèmes simples classiques, nous avons été amené, non seulement à adapter chaque méthode au problème nouveau posé par les chélates mixtes mais bien souvent à combiner deux méthodes différentes pour nous assurer de la validité de nos hypothèses initiales.

La méthode de la surface potentiométrique de J. LEFEBVRE nous est d'abord apparue comme une méthode de choix, du fait de sa très grande généralité, pour rechercher à la fois l'existence, la formule et la stabilité des espèces mixtes. Nous avons commencé par la tester sur le système relativement simple cuivre-glycine que LEFEBVRE n'avait pas étudié mais sur lequel d'autres auteurs avaient déjà fourni un certain nombre de précisions (formules et constantes de stabilité). Puis nous l'avons appliquée aux systèmes cuivre-acide glycolique, cuivre-glycine-acide glycolique, nickel-glycine-alanine et, ce faisant, nous avons pu montrer que les valeurs obtenues grâce à cette méthode recoupent parfaitement celles qu'on peut déterminer directement lorsque certaines conditions sont remplies. Ces conditions que nous avons déjà eu l'occasion de résumer (90) s'expriment, brièvement, par 1) la nécessité de procéder par faibles additions de réactif par rapport au volume de solution traitée ; 2) l'obligation du caractère de réversibilité des équilibres étudiés ; 3) le maintien d'une température constante ; 4) l'obligation de travailler à force ionique constante en remarquant qu'il est toujours intéressant de comparer les résultats obtenus à diverses forces ioniques.

Nous sommes finalement amené à conclure que si la méthode de la surface potentiométrique apparaît, au premier abord, comme une technique d'application longue et fastidieuse par le grand nombre de mesures soignées qu'elle impose pour étudier un équilibre complexe, elle conduit à des résultats aussi précis que les déterminations directes lorsque celles-ci sont possibles. En dehors de la détermination des potentiels de chaque constituant, elle présente la particularité très intéressante de permettre de suivre au cours de la formation des complexes la variation du

nombre des particules en équilibre.

Il nous est cependant apparu qu'il pouvait être plus expéditif de n'exploiter qu'une quantité limitée de données à l'aide de calculs plus compliqués mais conduisant avec une grande rapidité aux mêmes résultats. C'est la méthode analytique de NÄSÄNEN que nous avons utilisée pour étudier la chélation mixte du cuivre. L'écriture correcte des équations employées a pu être vérifiée en recourant à nouveau à la surface potentiométrique qui indique la variation du nombre de particules. Il nous a finalement paru utile de combiner les méthodes de NÄSÄNEN et de LEFEBVRE pour élucider les systèmes mixtes Cu-L-L'. Un avantage de la méthode de calcul est qu'elle permet facilement d'établir la répartition des espèces complexes avec le pH qui montre la grande influence du rapport des constituants.

Mais lorsque nous avons remplacé le cuivre par le nickel tout en conservant les mêmes coordinats (glycine et alanine), la méthode de calcul devenait impraticable. En recourant à nouveau à la méthode de la surface potentiométrique, nous pouvions déterminer le potentiel de chaque constituant et en particulier celui du nickel pour lequel il n'existe pas d'électrode réversible.

En conclusion, la méthode de la surface potentiométrique est restée tout au long de notre étude le moyen d'investigation le plus généralement utilisable même dans les cas simples où les déterminations sont allégées par l'emploi de méthodes plus rapides, elle demeure très utile à titre de recoupement.

Nous venons d'insister sur le gain de temps que nous ont apporté les méthodes de calcul par rapport à l'utilisation de méthodes graphiques telles que celle de LEFEBVRE. En réalité, ce gain de temps résultait de l'emploi des calculatrices électroniques comme nous l'avons indiqué dans notre premier chapitre.

Lorsqu'il s'est agi du cuivre chélaté par deux coordinats bidentates différents, on a pu écrire un système d'équations où la constante de stabilité du chélate mixte figure comme inconnue. La première méthode de résolution d'un tel système (102) permettait de calculer cette constante par une méthode classique d'itération. Dans un travail non décrit ici, nous avons pu améliorer la technique de résolution de ces équations en recourant à un ordinateur IBM 1620, ce qui a réduit au dixième la durée de l'opération. Par la suite, en séparant les variables du système d'équations, nous pouvions calculer directement les

constantes inconnues sans itérations, et à une cadence telle que la durée d'exploitation des données devenait négligeable vis-à-vis de leurs déterminations expérimentales. En outre, il devenait possible d'écrire et de résoudre des systèmes d'équations établies en admettant d'autres formules pour le chélate mixte (celles correspondant par exemple à l'hexacoordination du cation). Ceci nous a permis de montrer que dans le cas du cuivre, seule l'espèce $\text{Cu LL}'$ représentait le mixte, à l'exclusion des espèces $\text{Cu L}_2\text{L}'$ et $\text{Cu L}^+\text{L}'_2$.

Les principaux résultats obtenus par application des méthodes précédentes sont rassemblés dans le tableau récapitulatif de la page 186.

Les conclusions qui se dégagent de nos résultats sont essentiellement les suivantes :

A. - Cas des chélates du cuivre.

1) Dans six des systèmes étudiés un chélate mixte se forme ; le système cuivre-tyrosine-acide sulfosalicylique fait exception.

2) Les résultats des calculs sont confirmés par des déterminations expérimentales directes : mesure de la concentration en cuivre libre au moyen de l'électrode réversible Hg-Cu/Cu^{2+} et détermination de la variation du nombre de particules au cours de la formation des chélates.

3) La formule démontrée $\text{Cu LL}'$ montre que la tétracoordination du cuivre est conservée dans tous ces chélates mixtes.

4) Lorsque deux aminoacides différents chélatent le cuivre, les zones de stabilité des chélates simples et du mixte sont les mêmes. Dans le cas de l'acide sulfo 5 salicylique et d'un acide aminé, le chélate mixte se forme dans la zone de pH 7-8 intermédiaire entre celles des chélates simples !

TABEAU RECAPITULATIF.

Constantes de stabilité des chélates simples et mixtes dans NaClO_4 M à 25°C.

Systèmes M - L - L'	β_{20}	β_{02}	β_{11}	β_{30}	β_{03}	β_{21}	β_{12}
Cuivre - glycine - acide glycolique	15,20	3,70	10,2	-	-	-	-
Cuivre-glycine-acide sulfo 5 salicylique	15,20	15,86	16,04	-	-	-	-
Cuivre-glycine-DL α alanine	15,20	15,16	15,60	-	-	-	-
Cuivre-glycine-L ⁽⁻⁾ tyrosine	15,20	14,92	15,55	-	-	-	-
Cuivre-DL α alanine-L ⁽⁻⁾ tyrosine	15,16	14,92	15,84	-	-	-	-
Cuivre-acide sulfo-5 salicylique-DL α alanine	15,86	15,16	16,28	-	-	-	-
Cuivre-acide sulfo 5 salicylique-L ⁽⁻⁾ tyrosine	15,86	14,92	-	-	-	-	-
Nickel-glycine-DL α alanine	10,50	9,90	10,85	13,95	13,02	15,50	14,40

$$\beta_{nn'} = \frac{[\text{ML}_n \text{L}'_{n'}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n \cdot [\text{L}']^{n'}}$$
 Nous rappelons que : $\beta_{nn'}$ avec : $n = 0$ ou $n' = 2$ ou 3 ou $n = 1$ ou $n' = 1$

5) La formation du chélate mixte est maximale pour le rapport

$$[\text{Cu}]_t : [\text{L}]_t : [\text{L}']_t = 1 : 2 : 2.$$

Si L et L' sont deux aminoacides et

$$[\text{Cu}]_t : [\text{L}]_t : [\text{L}']_t = 1 : 1 : 3.$$

Si L et L' sont respectivement un acide aminé et l'acide sulfo 5 salicylique.

6) La comparaison des valeurs des constantes de dissociation des chélates mixtes $\text{Cu LL}'$ et des chélates simples Cu L_2 et $\text{Cu L}'_2$ montre un renforcement de la stabilité lorsque la chélation est asymétrique, tout au moins dans les conditions où nous avons opéré.

7) Comme nous l'avons remarqué à la fin du chapitre IV pour un de nos systèmes, le chélate mixte Cu gly al demeure plus stable que les chélates simples pour tout le domaine ($0 < \mu < 2$) de force ionique.

B. - Cas des chélates du Nickel.

Bien que nous ne disposions que des résultats relatifs au seul système nickel-glycine-alanine, on remarque :

- 1 - que les chélates mixtes $\text{Ni LL}'$, $\text{Ni L}_2\text{L}'$ et $\text{Ni LL}'_2$ se forment révélant à la fois la tétra- et l'hexacoordination du cation.
- 2 - Les chélates mixtes sont plus stables que les chélates simples correspondant à la même coordination et plus les liaisons sont dissymétriques plus la stabilité est renforcée.

Il convenait enfin, en possession de toutes ces données, de confirmer l'individualité des mixtes et d'en étudier quelques propriétés en procédant à leur isolement à l'état cristallisé. Ce fut l'objet du chapitre VI. Il est limité à l'examen des chélates mixtes du cuivre dont on a pu aussi comparer les cristaux à ceux des espèces simples. Grâce principalement aux études de thermogravimétrie que

l'on a pu effectuer sur ces solides, il a été possible de se faire une idée des stabilités thermiques de ces chélates et on a constaté que la stabilité thermique des mixtes était régulièrement plus faible que celle des simples correspondants.

Ainsi se trouvait confirmée une nouvelle fois, la règle déjà énoncée antérieurement par BOCQUET et PÂRIS (21 bis) et par THOMAS et PÂRIS (136 bis et 136 ter) selon laquelle l'ordre des stabilités thermiques est inverse de celui des stabilités ioniques.

Malgré le nombre important de nos résultats et les règles qui s'en dégagent, nous n'avons pas jugé opportun d'en donner une explication théorique. Lorsqu'il s'agit de la formation de complexes successifs, les travaux de J. BJERRUM (16) permettent un calcul théorique des constantes de stabilité. L'auteur divise les facteurs influençant les constantes en un effet statistique et un effet de coordinat subdivisé lui-même en un effet électrostatique et un effet de reste. KIDA (69) reprenant ce concept et l'appliquant aux constantes de stabilité des chélates mixtes a entrepris une étude qualitative de ces effets. Plus récemment MARCUS et ELIEZER (89) ont comparé les constantes de stabilité de complexes halogénés mixtes du mercure déterminées expérimentalement à celles calculées théoriquement. La forme très simple des espèces complexes permet de les schématiser et à partir de là, de calculer les effets sans de trop importantes approximations sur, par exemple, les interactions électriques entre chaque atome. Malheureusement, certaines influences comme celle du solvant restent inconnues. De toute façon, une extension de ces déterminations théoriques aux chélates mixtes, qui comportent parfois un grand nombre d'atomes, reste liée à une meilleure connaissance de la structure de ces espèces.

ANNEXES

ANNEXE I.

TABEAU I.

Réseau des courbes normalisées : $\log R = f(\log \alpha)$ $N = 2$

$$R = \frac{\alpha^2 (2 - \bar{n}) - \bar{n}}{\alpha (\bar{n} - 1)}$$

$\log R$	2,00	1,60	1,30	1,00	0,80	0,60	0,40	0,30	0,2	0,1
$\bar{n}$	$\log \alpha$									
0,10	1,045	0,64	0,32	-0,045	-0,43	-1,09				
0,20	1,40	1,00	0,69	0,355	0,085	-0,36				
0,40	1,82	1,43	1,12	0,805	0,58	0,30	-0,21			
0,60	2,08	1,78	1,47	1,165	0,95	0,71	0,39	0,10	-0,75	
0,80	2,60	2,20	1,90	1,595	1,39	1,16	0,89	0,70	0,40	
0,95		2,88	2,58	2,27	2,065	1,85	1,595	1,44	1,12	0,85

Le réseau est symétrique par rapport à l'axe $\log R$.

ANNEXE I (suite)

TABEAU II.

Réseau des courbes normalisées : $\log F' = f(\log \alpha)$ $II = 3$

$$F' = 1 + \alpha R + \alpha^2$$

$\log R$	0	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	1,00	1,20	1,50
$\log \alpha$	$\log F'$									
-3,00	0,00	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,005	0,01	0,01
-2,50	0,00	0,003	0,004	0,004	0,006	0,007	0,008	0,015	0,02	0,04
-2,00	0,005	0,01	0,010	0,012	0,017	0,021	0,028	0,04	0,05	0,12
-1,50	0,015	0,028	0,034	0,032	0,05	0,064	0,08	0,12	0,175	0,30
-1,00	0,045	0,082	0,10	0,122	0,15	0,18	0,215	0,305	0,415	0,62
-0,50	0,15	0,24	0,275	0,323	0,372	0,43	0,49	0,63	0,785	1,045
0	0,475	0,60	0,655	0,714	0,776	0,845	0,92	1,08	1,25	1,525
0,50	1,15	1,24	1,275	1,323	1,372	1,43	1,49	1,63	1,785	2,045
1,00	2,045	2,082	2,10	2,122	2,15	2,18	2,215	2,305	2,415	2,62
1,50	3,015	3,028	3,034	3,032	3,05	3,064	3,00	3,12	3,175	3,30
2,00	4,005	4,01	4,01	4,012	4,017	4,021	4,03	4,04	4,05	4,12
2,50	5,00	5,005	5,00	5,004	5,006	5,007	5,01	5,015	5,02	5,04

ANNEXE II.

Programme FORTRAN pour le calcul de $\bar{n}$ et $[L]$ sur IBM 1620. (Chap. II).

```

      READ40,A,B,C,F,S1,T1
      PRINT41,A,B,C,F,S1,T1
      PRINT81
      U=S1*T1
10  READ42,V,H
      Z=1./(100.+V)
      Y=(H*H)*U
      XA=(100.*Z*(A+C)-Z*F*V-H)/(2.*Y+H*T1)
      XN=(100.*Z*A-XA*(1.+H*T1+Y))/(100.*Z*B)
      PRINT80,XA,XN
      GOTO10
40  FORMAT(6E10.4)
41  FORMAT(6E10.4/)
42  FORMAT(F4.2,E9.3)
80  FORMAT(E14.8,2X,E14.8)
81  FORMAT(7X,1HA,15X,1HN/)
      END

```

La correspondance entre les symboles utilisés dans le programme et les grandeurs mesurées est :

$$\begin{array}{ll}
 A = [L]_t & S1 = (K_2^H)^{-1} \\
 B = [M]_t & T1 = (K_1^H)^{-1} \\
 C = [HClO_4]_t & V = \text{volume en ml de soude titrée} \\
 F = \text{facteur de normalité de la soude.} & H = [H]
 \end{array}$$

Dans toutes nos déterminations, le volume initial de la solution est 100 ml.

Les valeurs calculées sont :

$$XA = [L] \quad \text{et} \quad XN = \bar{n}$$

ANNEXE III.

Programme FORTRAN pour la résolution, sur IBM 1620, du système des équations (I-73) à (I-76) correspondant à la formation du chélate mixte Cu LL'. (Chap. IV).

1ère Partie.

```
      READ8,AP,BP,CP,DP
1  READ7,A,B,C,XM,XA,XB
      XAP=1.+0.446E+10*C+.126E+13*C*C
      XBP=1.+0.775E+10*C+.214E+13*C*C
      XEP=(A-B)/(0.446E+10*C+.252E+13*C*C)
      XFP=(0.775E+10*C+.428E+13*C*C)/(0.446E+10*C+.252E+13*C*C)
      EX1=XBP-XAP*XFP
      EX2=2.*DP-2.*BP*XFP*XFP
      EX3=CP+AP*XFP+4.*BP*XEP*XFP
      EX4=2.*XM-XB-XA+XAP*XEP
      EX5=XBP+XAP*XFP
      EX6=CP-AP*XFP
      EX7=AP*XEP+2.*BP*XEP*XEP
      EX8=2.+AP*XEP
      EX9=XBP+XAP*XFP
      EX10=XB-XA+XAP*XEP
      ALF1=EX1*EX2
      ALF2=EX1*EX3+EX2*EX4+EX5*EX6
      ALF3=-EX7*EX1+EX3*EX4+EX8*EX9-EX6*EX10
      ALF4=-EX7*EX4-EX8*EX10
      A1=ALF2/ALF1
      A2=ALF3/ALF1
      A3=ALF4/ALF1
      P=A2-(A1*A1/3.)
      Q=A3-(A1*A2/3.)+(2.*A1*A1*A1/27.)
      P1=P/3.
      R=(Q/2.)*(Q/2.)+P1*P1*P1
      PUNCH23, AP,BP,CP,DP,XAP,XBP,XEP,XFP,XM,XA,XB,A1,P1,Q,R
      GOTO 1
7  FORMAT(3E14.8/3E14.8)
8  FORMAT(4E14.8)
23 FORMAT(5E14.8/5E14.8/5E14.8)
      END
```

2ème Partie.

```
1 PRINT12
  READ 23, AP,BP,CP,DP,XAP,XBP,XEP,XFP,XM,XA,XB,A1,P1,Q,R
  IF(R)103,102,101
101 ARG=(-Q/2.)+SQRT(P)
  IF(ARG)1010,1012,1012
1010 ARG=-ARG
  V=LOG(ARG)/3.
  XU1=EXP(V)
  U1=-XU1
  GOTO1013
1012 V=LOG(ARG)/3.
  U1=EXP(V)
1013 Z1=U1-(P1/U1)-(A1/3.)
  IF(Z1)1,303,303
  102 ARG=-(Q/2.)
  IF(ARG)1020,1020,1022
1020 ARG=-ARG
  V=LOG(ARG)/3.
  Z2=EXP(V)
  GOTO302
1022 V=LOG(ARG)/3.
  Z1=2.*EXP(V)
  GOTO303
302 Z1=Z2
303 Y=XEP-XFP*Z1
  XN=2.*XM-XR-XA+XAP*Y+XBP*Z1
  XD1=2.
  XD2=AP*Y
  XD3=CP*Z1
  X=XN/(XD1+XD2+XD3)
  T=(XA-XAP*Y-AP*X*Y-2.*BP*X*Y*Y)/(X*Y*Z1)
  PRINT22,Z1,X,Y,T
  GOTO1
103 ARG=-P1*P1*P1
  RO=SQRT(ARG)
  ANG=-Q/(2.*RO)
  RAD=(1.-ANG)/(1.+ANG)
  RADC=SQRT(RAD)
  OM=2.*ATAN(RADC)
  CON=2.*SQRT(-P1)
  PI=0.31415927E+01
  OM1=OM/3.
  OM2=(OM+2.*PI)/3.
  OM3=(OM+4.*PI)/3.
```

```

Z1=CON*COS(OM1)-A1/3.
Z=Z1
I=1
IF(Z)2010,2032,2032
2010 Z2=CON*COS(OM2)-A1/3.
Z=Z2
I=2
IF(Z)2020,2032,2032
2020 Z3=CON*COS(OM3)-A1/3.
Z=Z3
I=3
IF(Z)1,2032,2032
2032 Y=XEP-XFP*Z
XN=2.*XM-XR-XA+XAP*Y+XBP*Z
XD1=2.
XD2=AP*Y
XD3=CP*Z
X=XN/(XD1+XD2+XD3)
T=(XA-XAP*Y-AP*X*Y-2.*BP*X*Y*Y)/(X*Y*Z)
PRINT22,Z,X,Y,T
I=I+1
IF(I-3)2010,2020,1
12 FORMAT(15H* * * * * )
22 FORMAT(4HZ = E14.8/4HX = E14.8/4HY = E14.8/4HT = E14.8)
23 FORMAT(5F14.8/5E14.8/5E14.8)
END

```

La correspondance entre les symboles utilisés dans le programme et les grandeurs mesurées est :

$A = [H]_t$	$XB = [L']_t$
$B = B$	$AP = \beta_{10}$
$C = [H]$	$BP = \beta_{20}$
$XM = [Cu]_t$	$CP = \beta_{01}$
$XA = [L]_t$	$DP = \beta_{02}$

Les valeurs calculées sont :

$$X = [Cu] \quad Y = [L'] \quad Z = [L] \quad \text{et} \quad T = \beta_{11}$$

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) (A. C.) ADAMS, (E. M.) LARSEN, J. Amer. Chem. Soc. (1963) 85
(21) 3508-9.
- (2) (S.) AHRLAND, Acta Chem. Scand. (1953) 7, 485.
- (3) (A.) ALBERT, Biochem. J. (1950) 47, 531 (1953) 54, 646.
- (4) (A.) ALBERT, Biochem. J. (1952) 50, 690.
- (5) (G.) ANDEREGG, Helv. Chim. Acta (1961) 44, 1673-90.
- (6) (G.) ANDEREGG, Helv. Chim. Acta (1962) 45; 901.
- (7) (G.) ANDEREGG, Helv. Chim. Acta (1963) 46,
- (8) (J. P.) ARMANET, Thèse LYON (1962)
- (9) (A. K.) BABKO, Zh. Ukrain-Khim (1953) 19, 529-43.
- (10) (Ch.) BANKS, (R.) SINGH, J. Amer. Chem. Soc. (1959) 81, 6159-63.
- (11) (F.) BASCLO, (Y. T.) CHEN, J. Amer. Chem. Soc. (1954), 76, 953.
- (12) (R. G.) BATES, J. Res. nation. Bur. Stand. (1962) 66 A, 179.
- (13) (W.) BENETT, J. Amer. Chem. Soc. (1957) 79, 1290.
- (14) (G.) BIEDERMANN, (L. G.) SILLEN, Acta Chem. Scand. (1956) 1011.
- (14bis) (G.) BIEDERMANN, (L. G.) SILLEN, Ark. Kemi (1953) 5, 425.
- (15) (J.) BJERRUM, Kgl. Danske Videnskab. Selskab Skrifter (1934) 15, 3-67.
- (16) (J.) BJERRUM, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions". P.
Haase and Son. Copenhagen 1957.
- (17) (J.) BJERRUM, (G.) SCHWARZENBACH, (L. G.) SILLEN "Stability
Constants" - 2^o partie, p. 4.
- (18) (N.) BJERRUM, Thèse COPENHAGEN (1908).
- (19) (N.) BJERRUM, Kgl. Danske Videnskab Selskab Skrifter (1915) 12, 7,
Z. anorg. allg. Chem. (1921) 119, 179.
- (20) (M.) BONNET, (R. P.) MARTIN, (R. A.) PARIS, Bull Soc. Chim. (1964)
sous presse .
- (21) (H.) BORSOOK, (K. V.) THIMANN, J. Biol. Chem. (1932) 98, 671-705.
- (21bis) (G.) BOCQUET, (R. A. DÂRE), Anal. Chim. Acta (1956) 14, 201-8.
- (22) (H. T. S.) BRITTON, Hydrogen Ions, 4^o ed. (1955), London. Chapman et
Hall.
- (23) (J. N.) BRÖNSTED, Trans Faraday Soc. (1927), 23, 416.
- (24) (J.) BYE, C. R. Acad. Sci. (1954) 238, 239.
- (25) (M.) CADIOT-SMITH, J. Chim. phys. (1963), 976.
- (26) (M.) CALVIN, (K.) WILSON, J. Amer. Chem. Soc. (1945) 67, 2003.
- (27) (B.) CARLQUIST, (D.) DYRSSEN, Acta Chem. Scand. (1962) 16, 94-104.
- (28) (S.) CHABEREK, (R. C.) COURTNEY, (A. E.) MARTELL, J. Amer. Chem.
Soc. (1953) 75, 2185.

- (29) (S.) CHABEREK, (E.) MARTELL, "Organic Sequestering Agents"
New York John Wiley and Sons. Inc. (1959)
- (30) (F.) CHAUVEAU, C.R. Acad. Sci. (1958) 247, 1120.
- (31) (I.) CITRON, Anal. Chim. Acta (1962) 26, 446-57.
- (32) (E.) COHEN, (T.D.) CHATTAWAY, (W.) TOMBROCK, Z. phys.
Chem. (1907) 60, 717.
- (33) (E.) CUNNINGHAM, (M.) MacINTYRE, (R.L.) KIRK, Mikrochemie
(1937) 21, 245-9.
- (34) (J.) CURCHOD, (M.) QUINTIN, C.R. Acad. Sci. (1952) 234, 324-6.
- (35) (J.) CURCHOD, C.R. Acad. Sci. (1955) 241, 1124-6,
(1952) 234, 431-3
J. Chim. phys. (1956) 53, 182-97.
- (36) (G.) CURTHOYS, (W.) BRISLEY, Anal. Chim. Acta (1963) 28, 577-9.
- (37) (P.) DEBYE, (E.) HÜCKEL, Physik. Z. (1923) 24, 185.
- (38) (H.) DEELSTRA, (W.) VANDERLEEN, (F.) VERBEEK, Bull. Soc.
Chim. belges (1963) 72, 632-641.
- (39) (M.) DIXON, (E.C.) WEBB, "Enzymes", Longmans, Green and Co.
- (40) (H.) DOBBIE, (W.O.) KERMAK, Biochem. J. (1955) 59, 240-6.
- (41) (P.) DUPUY, C.R. Acad. Sci. (1951) 233, 1104-6.
- (42) (D.) DYRSSEN, (N.) INGRI, (L.G.) SILLEN, Acta Chem. Scand. (1961)
15, 694-6.
- (43) (A.) ELLILÄF, Ann. Acad. Sci. Fennicae (1953) A II - 51.
- (44) (K.) ECKSCHLAGER, Chem. Listy (1963) 57, 812-817.
- (45) (E.) FERELL, (J.M.) RIDGION, (H.L.) RILEY, J. chem. Soc. (1934)
1440.
- (46) (H.V.) FLOOD, (V.) LORAS, Tids Kjemi Berg. (1945) 5-83.
- (47) (V.) FREI, Z. Chem. (1963) 3, N° 2, 70.
- (48) (S.M.) FRIEDMAN, (F.K.) BOWERS, Anal. Biochem. (1963) 5, 471-8.
- (49) (Ya.D.) FRIDMAN, (R.A.) VERESOVA, Zh. neorgan. Khim. (1963) 8,
676-84.
- (50) (S.) FRONAEUS, "Komplex system hos Koppar" Gleerupska Universi-
tets Boklandeln. - Lund (1948).
- (51) (S.) FRONAEUS, Acta Chem. Scand. (1950) 4, 72.
- (52) (J.S.) FRUTON, (S.) SIMMONDS, General Biochemistry (1953) London.
Chapman and Hall.
- (53) (J.) GANDERBOEUF, (P.) SOUCHAY, J. Chim. phys. (1959) 56, 358.
- (54) (I.) GREENWALD, (J.) REDISH, (A.C.) KIBRICK, J. biol. Chem. (1940)
35, 68.
- (55) (H.) GROSSMAN, Z. anorg. allg. Chem. (1905) 43, 356.
- (56) (R.R.) GUTIEREZ-FLORES, (B.) TREMILLON, Bull. Soc. Chim. (1963)
2878-91.
- (57) (H.S.) HARNED, (R.W.) EHLERS, J. Amer. Chem. Soc. (1932) 54, 1350.

- (58) (L.) HELLERMAN, (C.C.) STOCK, J. biol. Chem. (1938) 125, 771.
(59) (L.) HELLERMAN, (M.E.) PERKINS, J. biol. Chem. (1935) 112, 175.
(60) (F.) HORN, (U.) TROLTENIER, Chem. Ingr. Tech. (1962) 34, 551-6.
(61) (H.) IRVING, (L.D.) PETTIT, J. Chem. Soc. (1963) 1546-53
(62) (Y.J.) ISRAELI, Bull. Soc. Chim. (1963) 1273.
(63) (Y.J.) ISRAELI, Bull. Soc. Chim. (1963) 1979.
(64) (D.) IVES, (G.) YANZ, Reference Electrodes. Academic Press (1961).
(65) (R.M.) IZATT, (J.W.) WRATHALL, (K.P.) ANDERSON, J. phys. Chem.
(1961) 65, 1914-5.
(66) (M.J.) JANSSEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1956), 75, 1411.
(67) (R.M.) KEEFER, J. Amer. Chem. Soc. (1948) 70, 476.
(68) (R.M.) KEEFER, J. Amer. Chem. Soc. (1946) 68, 2329.
(69) (S.) KIDA, Bull. Chem. Soc. Jap. (1961) 34, 962-7.
(70) (S.) KIDA, Bull. Chem. Soc. Jap. (1956) 29, 805-11.
(71) (S.) KIDA, (N.) MAKI, Bull. Chem. Soc. Jap. (1959) 32, 573-7.
(72) (S.) KIDA, Bull. Chem. Soc. Jap. (1960) 33, 1365.
(73) (B.) KIRSON, Bull. Soc. Chim. (1960) 1897-1901.
(74) (B.) KIRSON, (J.) ISRAELI, Bull. Soc. Chim. (1963) 1728-31.
(75) (A.I.) KOSTROMIN, (V.A.) VEKSLINA, Chem. Abstr. 54, 8047.
(76) (W.N.) LATIMER, "Oxydation Potentials" 2ème ed. Prentice Hall, Inc.
New York (1952).
(77) (I.) LEDEN, Z. physik. Chem. Leipzig (1941) 188 A, 160.
(78) (J.) LEFEBVRE, J. Chim. phys. (1958) 55, 227.
(79) (J.) LEFEBVRE, J. Chim. phys. (1957) 54, 553-567- 581-601.
(80) (D.L.) LEUSSING, Talanta (1964) 11 (2) 189-201.
(81) (H.) LEVINE, J. Chem. phys. (1962) 36, 3049-50.
(82) (G.N.) LEWIS, (M.) RANDALL, J. Amer. Chem. Soc. (1921) 43, 1140.
(83) (L.S.) LILICH, (O.V.) SAPOZHNIKOVA, Chem. Abstr. 60, 4869.
(84) (M.) LLOYD, J. Chem. Soc. (1951), 1786-9.
(85) (D.A.) MAC INNES, (D.) BELCHER, (T.) SHEDLOVSKY, J. Amer. Chem.
Soc. (1938) 60, 1094.
(86) (L.E.) MALEY, (D.P.) MELLOR, Austr. J. Sci. Res. (1949) 2 A, 579.
(87) (H.A.) MACKENZIE, (D.P.) MELLOR, Austral. J. Chem. (1961) 14, 562-76.
(88) (L.) MARCHLEWSKY, (A.) NOWOTHOWNA, Bull. Soc. Chim. (1926) 39
159 - 67.
(89) (Y.) MARCUS, (I.) ELIEZER, J. phys. Chem. (1962) 66, 1661-3.
(90) (R.P.) MARTIN, (R.A.) PÂRIS, Bull. Soc. Chim. (1963) 570.
(91) (R.P.) MARTIN, (R.A.) PÂRIS, Bull. Soc. Chim. (1963) 1600.
(92) (R.P.) MARTIN, (R.A.) PÂRIS, C.R. Acad. Sci. (1963) 3932-4.
(93) (R.P.) MARTIN, (R.A.) PÂRIS, Bull. Soc. Chim. (1964) 80.
(93bis) (R.P.) MARTIN, (R.A.) PÂRIS, Bull. Soc. Chim. (1964) sous presse.
(94) (R.P.) MARTIN, (R.A.) PÂRIS, C.R. Acad. Sci. (1964) 3038-40.
(95) (G.) MATTOCK, Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation
2ème partie (1963)

- (96) (J. O.) MINGLE, Chem. Abstr. 58, 6247.
(97) (J. O.) MINGLE, Chem. Abstr. 59, 1141.
(97bis) (C. B.) MONK, Trans. Faraday Soc. (1951) 47, 292-297.
(98) (L.) MOYNE, (G.) THOMAS, Anal. Chim. Acta (1964) (sous presse).
(99) (V. S. K.) NAIR, Trans. Faraday Soc. (1961) 57, 1988-95.
(100) (V. S. K.) NAIR, Talanta (1962) 9, 27-31.
(101) (R.) NÄSÄNEN, Suomen Kemistil (1959) 32, 73-5 ; (1961) 34, 47-9.
(102) (R.) NÄSÄNEN, (P.) MERILAINEN, Suomen Kemistil (1961) 34, 75-8.
(103) (R.) NÄSÄNEN, (K.) PAAKCLA, Suomen Kemistil (1961) 34, 19-23.
(104) (R.) NÄSÄNEN, (K.) PAAKCLA, Suomen Kemistil (1961) 34, 19-23.
(105) (R.) NÄSÄNEN, (P.) MERILAINEN, (S.) LUKKARI, Acta Chem. Scand. (1962) 16, 2384-8.
(106) (R.) NÄSÄNEN, (P.) MERILAINEN, Suomen Kemistil (1962) 35 E, 79-80.
(107) (L.) NEWMAN, (D. N.) HUME, J. Amer. Chem. Soc. (1957) 79, 4581.
(108) (L. F.) NIMS, J. Amer. Chem. Soc. (1933) 55, 1946-51.
(109) (B. E.) OWEN, J. Amer. Chem. Soc. (1934) 56, 1695.
(110) (M.) PÂRIS, Thèse LYON (1963).
(111) (D. D.) PERRIN, Nature (1958) 182, 741-2.
(112) (M. I.) PLEKHAN, Zh. obshch. Khim. (1948) 1860-5.
(113) (M.) QUINTIN, C. R. Acad. Sci. (1951) 232, 228-30.
J. Chim. phys. (1950) 47, 898-913.
(114) (C.) RABEDA, Acad. Rep. Populare Romane, Bul. Stiint (1949) A 1
479-84.
(115) (H. L.) RILEY, (V.) GALLAFENT, J. Chem. Soc. (1931) 2029.
(116) (A. I.) RIVKIND, Zh. neorgan. Khim. (1956) 2, 1263-74.
(117) (F. J.) ROSSOTTI, (H.) ROSSOTTI, Proc. Symposium Chem. Co-ordination Compounds. Agra India (1959) Pt. 2, 174-89.
(118) (F. J.) ROSSOTTI, (H.) ROSSOTTI, "Determination of Stability Constants" (1961).
(119) (J.) RYDEERS, (J. C.) SULLIVAN, Acta Chem. Scand. (1959) 13, 186-88.
(120) (W. B.) SCHAPP, (D. L.) MAC MASTERS, J. Amer. Chem. Soc. (1961) 83, 4699.
(121) (A. A.) SCHILT, (A. V.) NOWAK, Anal. Chem. (1964), 845.
(122) (D. N.) SEN, (S.) MIZUSHIMA, J. Amer. Chem. Soc. (1955) 77, 211-212.
(123) (L. G.) SILLEN, Acta Chem. Scand. (1956) 10, 186.
(124) (L. G.) SILLEN, Acta Chem. Scand. (1962) 16, 159-72, 173-191.
(125) (E. L.) SMITH, (R.) LUMRY, Cold Spr. Harb. Symp. quant. Biol. (1949) 14, 168.
(126) (E. L.) SMITH, (N. C.) DAVIS, (E.) ADAMS, (D. H.) SPACKMAN,
A symposium on the mechanisms of Enzyme Action (1951).
(127) (P.) SOUCHAY, (J.) LEFEEVRE, C. R. Acad. Sci. (1956) 243, 1646,
1416, 1626.

- (128) (P.) SOUCHAY, Bull. Soc. Chim. (1949) 16 , 122.
(129) (T.G.) SPIRO, (D.N.) HUME, Inorg. Chem. (1963) 2 , 340-5.
(130) (S.) STANKOVIANSKY, Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comenianae
Chimia (1961) 4 , 655-665.
(131) (W.) STENSTRÖM, (M.) REINHARD, J. phys. Chem. (1925) 29 , 1477-81,
J. Biol. Chem. (1925) 66 , 819-27.
(132) (J.) SULLIVAN, (J.) RYDEERG, (W.F.) MILLER, Acta Chem. Scand.
(1959) 13 , 2023-35, 2025-69.
(133) (A.) SWINARSKI, (J.) WOJTCZAK, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar
(1961) 26 , 381-391.
(134) (S.) SWINARSKI, (J.) WOJTCZAKOWA, Z. phys. Chem. (1963) 223
(516) 345-55.
(135) (C.W.) TABOR, (E.) TABOR, (S.M.) ROSENTHAL, J. biol. Chem.
(1954) 208 , 645.
(136) (G.) THOMAS, Thèse LYON (1960).
(136bis) (G.) THOMAS, (R.A.) PÂRIS, 15ème Congrès International de Chi-
mie pure et appliquée "Actas do Congresso" Vol. II - Lisboa
(1958)
(136ter) (G.) THOMAS, (R.A.) PÂRIS, Anal. Chim. Acta (1961) 25 , 159-165.
(137) (L.C.) THOMPSON, (J.A.) LORASS, Inorg. Chem. (1963) 2 , 89-93.
(138) (S.E.) TURNER, (R.C.) ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. (1949) 71
912-4.
(139) (A.M.) VASIL'EV, (V.M.) GOROKOVSKII, Chem. Abstr. 50 , 9925.
(140) (R.L.) WAIN, Ann. Applied Biol. (1941) 33 , 401-5.
(141) (K.O.) WATKINS, (M.M.) JONES, J. Inorg. Nucl. Chem. (1962) 24 ,
1235-9 ; (1963) 24 , 809-819.
(142) (J.I.) WATTERS, J. Amer. Chem. Soc. (1959) 81 , 1560.
(143) (J.I.) WATTERS, (E.D.) LOUGHRAN, J. Amer. Chem. Soc. (1953) 75 ,
4819 et 5212.
(144) (E.J.) WITZEMANN, J. Amer. Chem. Soc. (1917) 39 , 109.
(145) (Y.) WORMSER, Bull. Soc. Chim. (1954) 387.
-

TABLE DES MATIERES.

	Page :
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. - METHODES UTILISEES DANS LE PRESENT TRAVAIL POUR LA DETERMINATION DE LA STABILITE DES COMPLEXES	5
I. 1. - Constantes de stabilité des complexes en solution	7
I. 2. - Données expérimentales sur les solutions de complexes	9
I. 2.1. - Détermination directe des potentiels : pH et potentiels d'électrodes réversibles	9
I. 2.2. - Détermination indirecte des potentiels : Méthode de la surface potentiométrique	10
I. 3. - Exploitation des données expérimentales pour la résolution des systèmes simples mononucléaires: M - L et M - L .	11
I. 3.1. - Utilisation des données $\bar{n}$, [L]	12
I. 3.1.1. - Méthode de BJERRUM	13
I. 3.1.2. - Méthodes de SILLEN, ROSSOTTI et ROSSOTTI	18
I. 3.2. - Utilisation des données [M], [L]	23
I. 3.3. - Utilisation des données $\bar{p}$, [H]	24
I. 3.4. - Choix de la Méthode	26
I. 4. - Exploitation des données expérimentales pour la résolution des systèmes mixtes mononucléaires: M - L - L'	27
I. 4.1. - Méthode de la surface potentiométrique	28
I. 4.1.1. - Coexistence des chélates simples et d'un seul chélate mixte MLL'	28

I. 4.1.2. - Coexistence des chélates simples et des chélates mix- tes MLL' , MLL'_2 et ML_2L'	29
I. 4.2. - Méthodes analytiques	32
I. 4.2.1. - Méthode de NÄSÄNEN	32
I. 4.2.2. - Méthode de LEUSSING	36
I. 5. - Emploi des calculatrices électroniques	36

CHAPITRE II. - ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES CHELATES SIMPLES DU CUIVRE ET DU NICKEL 39

II. 1. - Techniques expérimentales. Réactifs utilisés	41
II. 1.1. - Mesure de pH	41
II. 1.2. - Mesure de p_{Cu}	44
II. 1.3. - Réactifs	44
II. 2. - Constantes d'ionisation des agents de chélation	46
II. 2.1. - Constantes d'ionisation à force ionique constante ($NaClO_4$ M à $25^\circ C$)	47
II. 2.1.1. - Glycine et DL α alanine	47
II. 2.1.2. - $L^{(-)}$ tyrosine	48
II. 2.1.3. - Acide sulfo 5 salicylique	51
II. 2.1.4. - Acide glycolique	53
II. 2.2. - Constantes d'ionisation de la glycine et de l' α -alanine à force ionique variable	54
II. 3. - Constantes de stabilité des chélates cuivriques	56
II. 3.1. - Constantes de stabilité en milieu $NaClO_4$ M. - $25^\circ C$.	56
II. 3.1.1. - Systèmes cuivre-glycine et DL α alanine	56
II. 3.1.2. - Système cuivre- $L^{(-)}$ tyrosine	63

	Page
II. 3.1.3. - Système cuivre-acide sulfo 5 salicylique	65
II. 3.1.4. - Système cuivre-acide gly- colique	68
II. 3.2. - Systèmes cuivre-glycine et cuivre- alanine à force ionique variable	71
II. 4. - Détermination potentiométrique directe de p Cu pour les systèmes précédents	73
II. 5. - Constantes de stabilité des chélates simples du nickel avec la glycine ou l'alanine	76

CHAPITRE III. - APPLICATION DE LA METHODE DE LA SURFACE POTENTIOMETRIQUE AU SYSTEME CUIVRE-GLY- CINE-ACIDE GLYCOLIQUE 85

III. 1. - Méthode de la surface potentiométrique	86
III. 1.1. - Principe de la méthode	86
III. 1.2. - Application au système A, B, H	88
III. 1.2.1. - Conditions d'application	88
III. 1.2.2. - Etude de la variation des éléments définissant le système	89
III. 1.2.3. - Détermination des surfaces	91
III. 1.2.4. - Détermination des pentes	91
III. 2. - Etude du système cuivre(II)-glycine	92
III. 2.1. - Détermination de p Cu à partir de la surface potentiométrique	92
III. 2.2. - Détermination de p gly à partir de la surface potentiométrique	96
III. 2.3. - Calcul de la concentration en anion glycinate	100
III. 2.4. - Etude de la variation du nombre de particules	100

III. 2.5. - Comparaison des résultats obtenus par la méthode de la surface potentiométrique avec ceux déduits des méthodes classiques	101
III. 2.5.1. - Détermination de p_{Cu}	102
III. 2.5.2. - Détermination de la concentration en anion glycine	102
III. 2.5.3. - Détermination de la variation du nombre de particules	102
III. 2.6. - Calcul des constantes de stabilité	103
III. 3. - Etude du système cuivre-acide glycolique	106
III. 3.1. - Etude de la variation de la concentration en cuivre	106
III. 3.2. - Etude de la variation de la concentration en anion glycolate	110
III. 3.3. - Détermination des constantes de stabilité des espèces $CuAG^+$ et $CuAG_2$	110
III. 4. - Etude du système cuivre-acide glycolique-glycine	112
III. 4.1. - Etude spectrophotométrique	112
III. 4.2. - Etude de la variation de la concentration en anion glycolate	114
III. 4.3. - Etude de la variation de la concentration en anion glycine	118
III. 4.3.1. - A l'aide de la surface potentiométrique	118
III. 4.3.2. - Calcul de gly	118
III. 4.4. - Détermination de la variation de la concentration en cuivre libre	120
III. 4.4.1. - Utilisation de la surface potentiométrique	120
III. 4.4.2. - Utilisation de l'électrode réversible $Cu(Hg)/Cu^{2+}$	120
III. 4.5. - Etude de la variation du nombre de particules	122

	Page
III. 4.6. - Calcul de la constante de stabilité du chélate mixte Cu AG gly	126
III. 4.7. - Formule du chélate mixte	127
 CHAPITRE IV. - APPLICATION DE LA METHODE ANALYTIQUE A LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE	129
IV. 1. - Introduction	130
IV. 2. - Etude des systèmes complexes cuivre -L-L'	131
IV. 2.1. - Déterminations expérimentales et résultats des calculs	131
IV. 2.2. - Confirmation expérimentale de la formule admise pour le chélate mixte	138
IV. 2.2.1. - Détermination expérimentale de p Cu par l'électrode réversible Hg-Cu/Cu ²⁺	138
IV. 2.2.2. - Variation du nombre de particules	141
IV. 3. - Répartition du cuivre chélaté	143
IV. 4. - Etude du système cuivre-glycine-alanine à diverses forces ioniques	147
 CHAPITRE V. - ETUDE DU SYSTEME NICKEL-GLYCINE-ALANINE	151
V. 1. - Les équations du système	153
V. 2. - Détermination de la concentration en nickel libre	154
V. 3. - Détermination de la concentration en glycine libre	156
V. 4. - Détermination de la concentration en DL α alanine libre	162
V. 5. - Calcul des constantes de stabilité des chélates mixtes	163
V. 6. - Conclusions	168

CHAPITRE VI. - ISOLEMENT ET CARACTERISATION DE QUELQUES CHELATES MIXTES DU CUIVRE	169
VI. 1. - Isolement des chélates simples et mixtes	170
VI. 1.1. - Obtention des cristaux de chélates simples	170
VI. 1.2. - Obtention des cristaux de chélates mixtes	171
VI. 2. - Caractérisation des cristaux de chélates mixtes	172
VI. 2.1. - Examen radiocristallographique	172
VI. 2.2. - Analyse thermogravimétrique	175
VI. 3. - Remarques sur la stabilité thermique des chélates précédents	179
CONCLUSIONS GENERALES	181
ANNEXE I	190
ANNEXE II	192
ANNEXE III	193
BIBLIOGRAPHIE	196
TABLE DES MATIERES	201

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté.

LES PILES A COMBUSTIBLES ET, PLUS SPECIALEMENT ,
CELLES FAISANT APPEL AUX MICROORGANISMES.

Vu :

Les Membres du Jury ,

R.A. PÂRIS

A. SARAZIN

J.C. MERLIN

A.M. MONNIER.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 14 Septembre 1964.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS.

